

VERSCHLEIßVERHALTEN VON GEFÜLLTEN POLYMEREN

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Ingenieurwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Ing. Christof Köhler

Saarbrücken

2007

Tag des Kolloquiums:30.4.2008

Dekan: Prof. Dr. Uli Müller

Berichterstatter: Prof. Dr. Helmut K. Schmidt

Prof. Dr. Wulff Possart

Für Elisa und LuzMa

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand im Institut für Neue Materialien in der Methodischen Abteilung Werkstoffprüfung im Rahmen eines BMBF-Projekts (Förderzeichen 03N5023E) mit den Partnern Bayer, Volkswagen, DaimlerChrysler und Karmann. Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders hervorheben möchte ich dabei meinen Doktorvater Herrn Prof. Helmut Schmidt, der mir durch seine gründliche Durchsicht der Arbeit und seine kritischen Anmerkungen eine große Hilfe bei der Anfertigung der Arbeit war. Danken möchte ich auch meinen Betreuern, Herrn Dr. Rüdiger Rein, und Herrn Dipl.-Ing. Karl-Peter Schmitt, die mir in vielen Gesprächen wertvolle Anregungen zu der Arbeit gegeben haben. Nicht vergessen möchte ich alle weiteren Mitarbeiter des INM, die mich in Gesprächen und bei der Durchführung von Messungen unterstützt haben.

Danken möchte ich Wassana Chaisaena, mit der ich fruchtbare Diskussionen beim Erstellen der Arbeit hatte.

Ganz besonderer Dank gilt Luz Marina, die mir während der ganzen Zeit beigestanden und mir Kraft gegeben hat.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Formelzeichen und Abkürzungen.....	III
Kurzfassung	
Abstract	
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Stand der Technik	2
2.1 Grundlagen zur Verstärkung von Kunststoffen	2
2.2 Grundlagen zur Verstärkung mit Nanopartikeln	3
2.3 Tribologie	4
2.4 Verschleiß.....	11
2.5 Anwendungen und Simulation.....	25
3 Zielsetzung	30
4 Experimenteller Teil.....	32
4.1 Probenherstellung	32
4.2 Probenpräparation.....	33
4.3 Messung der Rauheit	33
4.4 Messung des Verschleißes	33
4.4.1 Linienförmiger Verschleiß.....	33
4.4.2 Flächenförmiger Verschleiß.....	38
4.5 Messung der Universalhärte.....	40
4.6 Zugversuch.....	40
4.7 Kerbschlagbiegeversuch	41
4.8 Transmissionselektronenmikroskopie	41
4.9 Rasterelektronenmikroskopie	41
4.10 Theoretische Grundlagen zur Methode der finiten Elemente.....	42
5 Ergebnisse und Diskussion	45
5.1 Überprüfung des bilinearen Ansatzes für das ungefüllte Polyurethansystem.....	45
5.2 Untersuchung von ZrO ₂ -Polyurethan-Kompositen	50
5.2.1 Charakterisierung der verwendeten ZrO ₂ -Qualitäten	51
5.2.2 Untersuchung des Dispergierzustandes der ZrO ₂ -Polyurethan-Komposite.....	52
5.2.3 Überprüfung des bilinearen Ansatzes zur Berechnung der Verschleißvolumina.....	54
5.2.4 Linienförmiger Verschleiß ohne vorhergehendes Run-in	59
5.2.5 Linienförmiger Verschleiß mit vorhergehendem Run-in	74
5.2.6 Flächenförmiger Verschleiß.....	90
5.2.7 Messung mechanischer Kennwerte	97

5.2.8	Finite Elemente Simulation des Flächenverschleißversuchs	107
5.2.8.1	Modellierung	107
5.2.8.2	Versuch und Simulation	109
5.2.8.3	Zusammenfassung und Diskussion	115
5.2.9	Zusammenfassung und Diskussion	117
5.3	Oberflächenmodifikatorvariation an ZrO_2	120
5.3.1	Untersuchung des Dispergierzustandes der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite	121
5.3.2	Linienförmiger Verschleiß an ZrO_2 -Kompositen in Abhängigkeit vom Oberflächenmodifikator	124
5.3.3	Zusammenfassung und Diskussion	140
5.4	Zusammenfassung der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite	144
5.5	Untersuchung von Eisenoxid-Polyurethan-Kompositen	147
5.5.1	Charakterisierung der verwendeten Eisenoxid-Qualitäten	148
5.5.2	Untersuchung des Dispergierzustandes der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite	149
5.5.3	Überprüfung des bilinearen Ansatzes zur Berechnung der Verschleißvolumina	151
5.5.4	Linienförmiger Verschleiß ohne vorhergehendes Run-in	156
5.5.5	Linienförmiger Verschleiß mit vorhergehendem Run-in	175
5.5.6	Flächenförmiger Verschleiß	190
5.5.7	Messung mechanischer Kennwerte	195
5.5.8	Zusammenfassung und Diskussion	205
5.5.9	Oberflächenmodifikatorvariation an Magnetit	208
5.5.10	Untersuchung des Dispergierzustandes der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite	209
5.5.11	Linienförmiger Verschleiß der Magnetit-Proben in Abhängigkeit vom Oberflächenmodifikator	212
5.5.12	Zusammenfassung und Diskussion	219
5.6	Zusammenfassung der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite	222
6	Zusammenfassung und Ausblick	226
	Literaturverzeichnis	233

Formelzeichen und Abkürzungen

Bezeichnungen der Verschleißwege

Symbol	Einheit	Benennung
s_I	[m]	Verschleißweg beim Einlaufen, Run-in (Phase I)
s_{II}	[m]	Verschleißweg der ersten Steady-State-Phase (Phase II)
s_{III}	[m]	Verschleißweg des erhöhten Verschleißes (Phase III)
s_{ges}	[m]	Verschleißweg aus s_I , s_{II} und s_{III}
s_d	[m]	Übergangsphase während dem Anstieg des Reibungskoeffizienten, wird s_{II} zugerechnet (bei Eisenoxid-Proben)
$s_{II,R}$	[m]	Verschleißweg der Steady-State-Phase (Phase II) nach Run-in
$s_{III,R}$	[m]	Verschleißweg des erhöhten Verschleißes (Phase III) nach Run-in

Bezeichnungen der Verschleißkoeffizienten

$k_{s,II}$	$\left[\frac{\mu\text{m}^3}{\text{N} \cdot \text{mm}} \right]$	Verschleißkoeffizient, bezogen auf den Verschleißweg aus Phase II
$k_{s,III}$	$\left[\frac{\mu\text{m}^3}{\text{N} \cdot \text{mm}} \right]$	Verschleißkoeffizient, bezogen auf den Verschleißweg aus Phase III
$k_{s,II R}$	$\left[\frac{\mu\text{m}^3}{\text{N} \cdot \text{mm}} \right]$	Verschleißkoeffizient nach Run-in, bezogen auf den Verschleißweg aus Phase II
$k_{s,a}$	$\left[\frac{\mu\text{m}^3}{\text{N} \cdot \text{mm}} \right]$	gewichteter Verschleißkoeffizient, bezogen auf den gesamten Verschleißweg aus Phase II und III
$k_{s,F}$	$\left[\frac{\mu\text{m}^3}{\text{N} \cdot \text{mm}} \right]$	Verschleißkoeffizient aus dem Flächenverschleißversuch

Bezeichnungen der Reibungskoeffizienten

μ_{II}	[/]	Reibungskoeffizient aus dem Gleitverschleißversuch, Phase II
$\mu_{II,R}$	[/]	Reibungskoeffizient aus dem Gleitverschleißversuch nach Run-in, bezogen auf den Anfangsbereich
μ_{III}	[/]	Reibungskoeffizient aus dem Gleitverschleißversuch, Phase III
μ_F	[/]	Reibungskoeffizient aus dem Flächenverschleißversuch

Weitere verwendete Größen

A	[m ²]	Fläche
A_k	[J]	Verlustenergie
a_k	$\left[\frac{\text{mJ}}{\text{mm}^2} \right]$	Kerbschlagzähigkeit
b	[mm]	Breite
h	[mm]	Dicke
l	[mm]	Länge
E_z	[MPa]	Elastizitätsmodul aus dem Zugversuch
E_d	[MPa]	Elastizitätsmodul aus dem Druckversuch
E_{red}	[MPa]	reduzierter Elastizitätsmodul
F	[N]	Kraft
HU	[MPa]	Universalhärte
r	[mm]	Verschleißradius
R_a	[µm]	arithmetischer Mittenrauwert
t	[µm]	Tiefe
t_F	[µm]	Verschleißtiefe aus dem Flächenverschleißversuch
W_e	[J/m ³]	Elastische Dehnungsenergiegedichte
W_V	[mm ³]	Verschleißvolumen
ε_B	[%]	Bruchdehnung
ε_{dF}	[%]	Stauchung bei Quetschspannung
σ_B	[MPa]	Zugfestigkeit
σ_{dF}	[MPa]	Quetschspannung
τ	[MPa]	Schubspannung

Mathematische Symbole

δy	Variation der Funktion y
δW_a	Virtuelle äußere Arbeit
δW_i	Virtuelle innere Arbeit
\vec{d}	Knotenverschiebungsvektor
\vec{f}	Punktförmige Kräfte
\vec{p}	Volumenkräfte
\vec{q}	Verteilte Lasten
\vec{u}	Verschiebungsvektor
\underline{D}	Differentialoperatorenmatrix
\underline{E}	Elastizitätsmatrix
\underline{G}	Ansatzfunktionsmatrix

Kurzfassung

Zur Verbesserung des Verschleißverhaltens von Nanokompositen auf Basis von Polyurethan (PU) wurde der Einfluss von ZrO_2 - und FeO_x -Partikeln in Abhängigkeit von Partikelgröße und Partikelgehalt untersucht. Es zeigte sich bei beiden Partikelarten, dass ein zunehmender Partikelgehalt zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls führte, wodurch die Materialbelastung stieg und der Verschleißkoeffizient zunahm. Mit zunehmender Partikelgröße nahm die Wechselwirkung der Oberflächenmodifikatoren mit der PU-Matrix ab. Dies führte bei den ZrO_2 - wie auch bei den FeO_x -Kompositen mit den jeweils größten Partikeln dazu, dass eine Schubbelastung im wesentlichen durch die PU-Matrix aufgenommen wurde, wodurch es durch die gegenüber den Kompositen höhere Zähigkeit des PU wieder zu einer Abnahme des Verschleißkoeffizienten kam.

In einer Finite-Elemente-Simulation konnte gezeigt werden, dass sich die elastische Dehnungsenergiedichte der Komposite umgekehrt zum Verschleißkoeffizienten verhielt. Dies zeigte, dass eine Verschleißzunahme bei zunehmendem Füllgrad durch eine Abnahme des elastischen Materialverhaltens der Komposite begründet war.

Weiterhin wurden für ZrO_2 - und FeO_x -Komposite die Oberflächenmodifikatoren variiert. Dabei konnten bei den ZrO_2 -Kompositen der Dispergierzustand, die Zahl der Anbindungen an die PU-Matrix und das Modifikationsverfahren als wichtige Einflussgrößen auf ein gutes Verschleißverhalten identifiziert werden. Bei den FeO_x -Kompositen waren hierfür der Dispergierzustand, kurze Seitenketten und die Elektronegativität des an das Partikel anbindenden Atoms von Bedeutung.

Abstract

With the aim to improve the wear behaviour of nanoparticulate reinforced polyurethanes the influence of particle size and particle content of ZrO_2 and iron oxides were investigated. For both kinds of particles it was found that an increasing particle content led to an increase of the Young's modulus as a result of which the material load increased and the wear coefficient increased. By an increasing particle size the interaction of the surface modifier decreased. This has caused for composites reinforced by ZrO_2 as well as for the composites reinforced by iron oxides that the shear loads of the wear tests were to bear mainly by the polyurethane matrix material, and the wear coefficient decreased.

In a finite element analysis it was shown that the composites have an increasing elastic strain energy density with decreasing wear coefficient. This shows the role of the elastic material behaviour on the increasing wear with increasing filler content.

For the ZrO_2 and iron oxide composites a variation of the surface modifier was performed. For ZrO_2 composites it was found that the good state of dispersion, the number of bonds of the modifier molecules to the polyurethane matrix and the method of incorporating the modifier into the matrix are important influence factors on good wear behaviour. For the iron oxide composites a good state of dispersion, short side chains and the electronegativity of the bonding atom were found as important factors on good wear behaviour.

1 Einleitung und Problemstellung

Reibung und Verschleiß tritt in fast allen technischen Bereichen auf. Da insbesondere bezüglich der Standzeit kostenintensiver Güter diese Faktoren eine große Rolle spielen wird schon bei der Entwicklung neuer Produkte frühzeitig viel Wert auf eine geeignete Materialauswahl gelegt. Dabei bieten vor allem polymere Werkstoffe ein ständig zunehmendes Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Nachteilig gegenüber Stahl wirken sich bei Kunststoffen jedoch ihr niedriger Elastizitätsmodul und ihr viskoelastisches Materialverhalten aus. Daher wurden zahlreiche Verstärkungsverfahren entwickelt, mit denen sich Polymere in ihren mechanischen und thermischen Eigenschaften beträchtlich verbessern ließen.

Seit einigen Jahren haben verstärkte Kunststoffe auf Polyurethanbasis Eingang in den Werkzeugbau von Tiefziehteilen gefunden. Derartige Werkzeuge lassen sich bisher zwar noch nicht für die Serienfertigung einsetzen, sind aber eine wertvolle Investition in der Entwicklungsphase beispielsweise von Karosserieblechen, da während der Entwicklungsphase die Optimierung eines solchen Bleches mehrfacher Änderungen bedarf. Dabei erfordern bereits geringe Formteiländerungen eines Bauteils hohen technischen, personellen und finanziellen Aufwand der üblicherweise aus Stahl gefertigten Tiefziehmatrize. Zudem stellt die Matrize aufgrund enger Maßtoleranzen und hoher Oberflächengüte besondere Anforderungen an die Verschleißfestigkeit, die von dem verwendeten Werkstoff zu erfüllen ist.

Ein Weg zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit gefüllter Polymere weist auf den Einsatz nanoskaliger Partikel, was aus zahlreichen Untersuchungen an polymeren Schichten hervorgeht. Zur Anwendung von Nanokompositen im Werkzeugbau fehlt es dagegen jedoch bislang an umfassender Kenntnis zur Wechselwirkung zwischen dem verstärkenden Pulver in der Matrix und den daraus resultierenden Verschleißigenschaften.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es somit, durch eine Verstärkung mittels nanoskaliger Partikel ein verschleißfestes Polymersystem zu entwickeln, welches sich für den Einsatz im Tiefziehwerkzeugbau eignet. Als Matrixwerkstoff wurde ein Polyurethansystem verwendet, welches als ungefülltes Standardsystem derzeit im Automobilbereich Verwendung findet. Als Füllstoffe für die untersuchten Modellsysteme wurden diverse Zirkonoxid- und Eisenoxid-Partikel verwendet, welche in unterschiedlichen Partikelgrößen vorlagen. Weiterhin wurde der Einfluß verschiedener Oberflächenmodifikatoren auf die Einbindung der Partikel in die Polymermatrix untersucht.

Die experimentellen Ergebnisse sollen dazu verwendet werden, um einen Verschleißversuch in einer Finite-Elemente-Simulation zu modellieren, um das mechanische Materialverhalten darzustellen.

2 Stand der Technik

2.1 Grundlagen zur Verstärkung von Kunststoffen

Unter den verschiedenen Materialklassen, wie metallische Werkstoffe, Glas, Keramiken und Polymere zeichnen sich die Kunststoffe in ihrer technischen Anwendbarkeit durch ihre geringen Kosten, ihr geringes Gewicht und durch eine sehr hohe Flexibilität hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften aus, die je nach Anwendungsfall nahezu beliebig eingestellt werden können. Nachteilig sind dagegen ihre relativ geringe Steifigkeit und ihr niedriges Festigkeitsniveau. Die mechanischen Eigenschaften lassen sich jedoch durch verschiedenartige Verstärkungsmethoden beträchtlich steigern.

Die Methoden zur mechanischen Verstärkung von Polymeren richten sich nach der Art der Belastung des zu fertigenden Bauteils und seiner Geometrie sowie nach der Art des Verstärkungsmittels. Zur Unterscheidung der Bauteilgeometrie lassen sich z.B. flächige oder voluminöse Teile oder Endlosprofile nennen. Dem Verwendungszweck entsprechend und unter Beachtung einer kostengünstigen Fertigung kommen Verstärkungsmittel zum Einsatz, die sich nach ihrer dominierenden geometrischen Ausdehnung in 2-dimensionale, 1-dimensionale und 0-dimensionale Verstärkungsmittel einteilen lassen. Danach sind Verstärkungsmittel von flächenhafter geometrischer Ausdehnung 2-dimensional, wie z.B. plättchenförmiges mineralisches Talkum oder Glasfasermatten aus Rovings, Fasern lassen sich den 1-dimensionalen Verstärkungsmitteln zuordnen, wogegen Partikel als 0-dimensional zu bezeichnen sind, da sie wegen ihrer Kleinheit nur noch sehr geringe Ausdehnungen besitzen.

Für die 3-dimensionalen Verstärkungsmittel lassen sich je nach ihrer Geometrie bestimmte Verstärkungseffekte zuordnen. Da Füllstoffe zunächst als unregelmäßig gestaltete Körper zu betrachten sind, ist zur Klassifizierung eine Unterteilung nach dem Längen-Dicken-Verhältnis (aspect ratio, a.r.) sinnvoll, wonach sich eine Terminologie ergibt. Danach lassen sich Partikel in Füllstoffe, Eigenschaftverbesserer und Verstärkungsmittel unterteilen [1]. Füllstoffe besitzen ein $a.r. > 1$. Sie dienen zum einen als Streckmittel zur Harzeinsparung bzw. zur Kostenreduzierung, zum anderen verbessern sie auch die Verarbeitbarkeit der Polymere, z.B. durch kürzere Zyklen beim Spritzgießen, indem sie die Fließfähigkeit erhöhen. Darüber hinaus können sie auch Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Schlagzähigkeit und Maßhaltigkeit verbessern. Eigenschaftverbesserer besitzen ein Längen-Dicken-Verhältnis von 10-100. Dabei handelt es sich um kurze Fasern, z.B. gemahlene oder geschnittene Glasfasern, Wollastonit oder Talkum. Verstärkungsmittel weisen sehr große Aspektverhältnisse auf. Zu ihnen gehören Langfasern, Filamente sowie ungewebte und gewebte Textilprodukte [2].

Durch Zugabe von kugelförmigen Zuschlägen werden der Fluss von Formmassen bei der Verarbeitung sowie das Schrumpfverhalten und die Formstandfestigkeit verbessert. Man

findet diese Kugeln z.B. als massive Kugeln (Microspheres) aus Glas oder gemischt als massive und hohle Kugeln (Cenospheres) aus Flugasche mit Größen unter 50 μm [2]. Durch sie lassen sich Elastizitätsmodul, Druckfestigkeit, Härte und Oberflächengüte verbessern. Bei Kautschuken haben sich als Verstärkungsmittel insbesondere Ruße durchgesetzt, bei denen die Entdeckung der verstärkenden Wirkung durch S.Ch. Mote auf das Jahr 1904 zurückgeht und z.B. bei Autoreifen zu erhöhten Laufleistungen beiträgt. Die Größe der Ruße kann zwischen 1 μm und 10 nm eingestellt werden [3].

Zur Abhängigkeit zwischen Partikelgröße und Partikelgehalt zu den mechanischen Eigenschaften wurde an mit Glaskugeln gefülltem PVC gefunden, dass eine Zunahme der Größe im Bereich zwischen 50 und 200 μm sowie ein zunehmender Partikelgehalt zwischen 10 und 50 phr (5,2 – 21,4 Vol.-%) Kennwerte wie die Fließspannung und die Bruchdehnung erniedrigen [4]. In Untersuchungen an drei Polymertypen (POM, HDPE und PTFE), die mit Bronzepulver gefüllt waren, wurde gefunden, dass ein zunehmendes Aspektverhältnis der Partikel den Reibungskoeffizienten erniedrigt [5].

Zur Erzielung verschleißfester Oberflächen kommen Carbide, Nitride, Diamond-like-Carbon-Materialien (DLC) und mit feinteiligen Keramiken verstärkte Beschichtungen zum Einsatz. Carbide werden vielfach zur Herstellung von Hartmetallen eingesetzt. So werden etwa WC und TiC zur Härtesteigerung mit dem Ziel der Standzeiterhöhung z.B. von Schneidwerkzeugen eingesetzt [6]. Neben TiC wird auch TiN verwendet, liefert jedoch aufgrund seiner niedrigeren Härte einen geringeren Verschleißschutz der Oberfläche als TiC [6]. Eine weitere Möglichkeit des Oberflächenschutzes von Umformwerkzeugen bieten DLC-Schichten, da sie sehr hohe Härten (Universalhärte bis $H_U=23.000\text{ MPa}$) aufweisen [7]. Unter den oxidischen Keramiken kommen z.B. ZrO_2 oder Al_2O_3 als verschleißmindernde Verstärkungsstoffe zum Einsatz. Dabei sind durch eine hydrothermale Nachbehandlung von ZrO_2 -Partikeln, die durch den Sol-Gel-Prozess synthetisiert wurden, für tetragonales oder auch kubisches Pulver Primärteilchengrößen von unter 10 nm erreichbar [8].

2.2 Grundlagen zur Verstärkung mit Nanopartikeln

Bei der Verstärkung mit partikulären Stoffen sucht man die Teilchengröße möglichst gering zu halten, da dadurch je Gewichtseinheit der Teilchen eine große Gesamtoberfläche geschaffen wird, an der sich die Partikel mit dem Matrixwerkstoff verbinden können. Verkleinert man den Partikeldurchmesser, so nimmt gleichzeitig auch die Oberfläche ab. Dabei ist zu beobachten, dass unterhalb eines Durchmessers von etwa 100 nm die Oberfläche langsamer abnimmt als das Volumen. Dadurch nimmt die Oberfläche der Partikel je Gewichtsanteil, an denen die Partikel an den Matrixwerkstoff anbinden können, schneller zu als der Durchmesser abnimmt. Dadurch wird der Verstärkungseffekt durch höhere Anbindungsmöglichkei-

ten verbessert, was bei der Materialsynthese zu einem Synergieeffekt führt. Daher liefern Pulver mit Größen im unteren Nanometerbereich besonders hohe Eigenschaftsverbesserungen gegenüber größeren Pulvern. Hierin liegt eine Stärke der nanoskaligen Pulver (z.B. [9],[10]).

Die Größe gewöhnlicher keramischer Partikel liegt im Durchmesserbereich von 1 - 0,1 μm . Verringert man nun die Partikelgröße weiter, so beobachtet man einen zunehmenden Anstieg des Verhältnisses der Oberfläche zum Gesamtvolumen. Bezieht man nun die Oberfläche auf das Partikelgewicht, so erhält man die spezifische Oberfläche. Mit einer Zunahme der spezifischen Oberfläche ist auch eine Veränderung der Materialeigenschaften verbunden, welche sich von einer anfangs linearen in eine nichtlineare Wechselwirkung der Oberfläche mit der Umgebung bemerkbar machen. Partikel, welche aufgrund ihrer geringen Größe derartige nichtlineare Eigenschaften aufweisen, werden superfein genannt. Dadurch lassen sie sich von Partikeln gewöhnlicher Größe unterscheiden, bei denen diese Nichtlinearitäten nicht auftreten [10]. Daher ist für keramische Partikel die Partikeloberflächengröße bzw. die spezifische Oberfläche der wichtigste Einflußfaktor.

Im Bereich der Nanotechnologie werden häufig ZrO_2 , Magnetit, SiO_2 , CaCO_3 oder Al_2O_3 als aktive Füllstoffe zur Verstärkung von dünnen Schichten oder Bulk-Werkstoffen eingesetzt. [11] stellt in einem Review die beschriebene Bedeutung der Partikelgröße hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit der Umgebung in verschiedenen Arbeiten zusammen, und zeigt, dass mit abnehmender Partikelgröße und zunehmendem Partikelgehalt Materialeigenschaften wie Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und Bruchenergie verbessert werden konnten.

2.3 Tribologie

An technische Bauteile wird vielfach zum einen eine hohe mechanische Festigkeit gefordert, zum anderen werden an deren Oberfläche hohe Anforderungen an die Oberflächengüte und an die Verschleißfestigkeit gestellt. Bei Kunststoffen als Werkstoffe für Maschinenelemente ist daher eine Zunahme in höhere Warmfestigkeiten und einer höheren Verschleißbeständigkeit zu beobachten [12], [13]. Durch den Einsatz von Nanopartikeln konnte in zahlreichen Arbeiten gezeigt werden, dass durch deren Verwendung zum einen mechanische Eigenschaften, wie z.B. Elastizitätsmodul und Härte, gesteigert werden konnten, zum anderen lässt sich durch Nanopartikel ein Oberflächenschutz erzielen, der den Reibungswiderstand herabsetzt und das Verschleißverhalten verbessert.

Der Reibungswiderstand ist ein Widerstand, der einer Relativbewegung kontaktierender Körper entgegenwirkt [13]. Man unterscheidet in Abhängigkeit der Relativbewegung der Reibpartner 5 Arten der Reibung [14]: die Gleitreibung, die Rollreibung, die Wälzreibung, die Bohrreibung und die Stoßreibung.

Vom Gleiten spricht man, wenn sich zwei sich berührende Körper translatorisch relativ zueinander bewegen. Die dabei auftretende Reibung wird als Gleitreibung bezeichnet. Die Gleitreibung lässt sich in 3 Phasen einteilen: 1.): Energieeinleitung, 2.): Energieumsetzung und 3.): Energiedissipation. Die Gleitpartner stehen dabei in einem innigen Kontakt miteinander, wobei in großem Umfang Schubspannungen beteiligt sind, da es nicht zu einer steten Annäherung und Entfernung der Kontaktpartner kommt.

Ist einer der beiden Reibpartner ein Drehkörper, dessen Achse parallel zur Oberfläche des anderen Körpers liegt, so spricht man von Rollreibung. Da sich bei der Rollreibung die Kontaktpartner nur normal zur Kontaktfläche annähern und wieder entfernen ist die Rollreibung stets kleiner als die Gleitreibung.

Wälzreibung tritt auf, wenn es während des Rollens zu einem Mikroschlupf kommt. Beim Mikroschlupf kommt es zu einer Drehbewegung ohne translatorische Bewegung auf dem Gegenkörper.

Bei der Bohrreibung handelt es sich um einen Drehkörper, dessen Drehachse senkrecht auf der Gegenkörperfläche steht, wie es z.B. bei Spitzenlagern in Uhrwerken der Fall ist.

Stoßreibung ist schließlich die Reibung, wobei sich ein Körper senkrecht oder schräg auf den anderen Körper zu bewegt, ihn stoßartig berührt und sich eventuell wieder von ihm fortbewegt.

Oberflächen sind nicht vollkommen glatt, sondern weisen immer eine Rauheit auf. Ebenso ist bei Oberflächen keine vollkommene Planarität herstellbar, da fertigungsbedingt Oberflächen immer eine Welligkeit aufweisen. Rauheit und Welligkeit kennzeichnen daher eine wirkliche oder technische Oberfläche und unterscheiden sie hiermit von der geometrisch-idealen Oberfläche, welche nicht herstellbar ist.

Eine technische Oberfläche weist ein mehr oder weniger grobes Profil aus Erhebungen und Vertiefungen der Oberfläche auf. Dieses Profil lässt sich in Form eines Wellenprofils beschreiben. Kurze Wellenlängen dieses Profils beschreiben dabei das Rauheitsprofil, wogegen lange Wellenlängen die Welligkeit beschreiben. Beide Profile werden durch die Grenzwellenlänge unterschieden, für die nach [15], [16] fünf Werte festgelegt sind, welche bei periodischen Fertigungsverfahren (z.B. Drehen) nach dem Rillenabstand und bei aperiodischen Verfahren (z.B. Schleifen) nach der Rauheit auszuwählen sind.

Bei der Oberflächenmessung wird das Rauheitsprofil in mehrere Einzelmessstrecken zerlegt. Dabei ist die Länge einer Einzelmessstrecke gleich der gewählten Grenzwellenlänge und wird nach [16] als Bezugsstrecke für die Rauheitsauswertung bezeichnet.

Die obere Begrenzungslinie des Oberflächenprofils wird als Bezugsprofil und die untere Begrenzungslinie als Grundprofil bezeichnet. Die Lage der mittleren Linie zwischen Grund- und

Bezugsprofil wird so bestimmt, dass innerhalb der Bezugsstrecke der Flächeninhalt werkstoff-erfüllten Materials oberhalb der mittleren Linie, F_{oi} , gleich den nicht werkstoff-erfüllten Bereichen unterhalb der mittleren Linie, F_{ui} , ist. Dabei werden werkstoff-erfüllte Bereiche F_{oi} als Rauheits-hügel oder -spitzen bezeichnet, die nichtwerkstoff-erfüllten Bereiche F_{ui} werden als Rauheitstäl-ler bezeichnet. Demgegenüber weist die Welligkeit Wellenberge und Wellentäler auf.

Grundlegende Arbeiten zum Kontakt sich berührender Körper stammen von Hertz [17]. Die beim Kontakt zweier Körper entstehende Deformation der Oberfläche wird durch die Druckfi-gur umgrenzt, deren Flächeninhalt als nominelle Kontaktfläche A_a bezeichnet wird. Sie be-zieht sich auf vollständig glatte Oberflächen. Da in technischen Oberflächen Rauheiten aus Rauheitsspitzen und -tälern bestehen, reduziert sich die nominelle Kontaktfläche auf die Flä-che der tragenden Rauheitsspitzen, welche die wahre Kontaktfläche A_w genannt wird. Hertz entwickelte Beziehungen, mit denen sich Normaldruckverteilung, Kontaktbreite und -fläche sowie die Deformation der sich berührenden Körper bestimmen lassen. Aus der Druckvertei-lung der Hertz'schen Pressung lassen sich Ausdrücke für die Spannungen unter der Kon-taktoberfläche angeben, woraus sich Aussagen über den elastisch-plastischen Übergang treffen lassen. Daraus geht hervor, dass die maximalen Hauptschubspannungen in einem Abstand von etwa einem halben Kontaktradius der Reibpartner auftreten. Da diese Span-nungen größer als diejenigen in der Kontaktzone sind, tritt das erste plastische Fließen un-terhalb der Oberfläche auf [18]. Von Kragelsky wurde in [19] als weitere Kontaktfläche die Konturenfläche A_c vorgeschlagen, worauf in [20] verwiesen wird. Wenn zwei Körper in Kon-takt kommen, wird dieser aufgrund der Welligkeit der Oberflächen hauptsächlich in den Wel-lenbergen stattfinden. Jeder dieser Kontaktbereiche weist durch die Oberflächenrauheit ech-te Kontaktpunkte auf. Jeder dieser Kontaktpunkte bildet eine elementare Konturfläche ΔA_c , deren Summe die Kontaktfläche A_c ist. Zur Charakterisierung von Reibvorgängen sind in [14] verschiedene Reibungsmessgrößen definiert und genormt. Dabei ist das Coulomb'sche Rei-bungsgesetz $\mu = F_r / F_n$ (F_r : horizontale Reibkraft, F_n : vertikale Normalkraft) zur Ermittlung des Reibungskoeffizienten μ die am häufigsten verwendete Beziehung. Sie geht zurück auf die Arbeiten von Amontons [21] und Coulomb [22]. Amontons untersuchte die Reibungsver-luste, welche in Seilrollen auftreten, wogegen Coloumb neben der Seilreibung auch Flächen-reibung untersuchte. Dabei kam Coulomb zu dem Ergebnis, dass das Verhältnis aus Nor-malkraft und Reibkraft, bezeichnet als Reibungskoeffizient μ , konstant ist, und zwar unab-hängig von der Größe der nominellen geometrischen Kontaktfläche. An Reibungsexperimen-ten an der schiefen Ebene konnte Coulomb feststellen, dass für den Übergang eines Körpers aus der Ruhelage in den Bewegungszustand die Haftreibung zu überwinden ist, welche durch die statische Reibungszahl (Haftreibungszahl) angegeben wird. Dagegen wird das Reibungsverhalten des sich bewegenden Körpers durch die dynamische Reibungszahl (Gleitreibungszahl) beschrieben, welche niedriger als die Haftreibungszahl ist. Zur Bestim-

mung von μ wurden verschiedene Normen entwickelt [23],[24],[25]. In [23] wird die Messung des Reibungskoeffizienten von zwei sich kontaktierenden Folien beschrieben, die durch ein Gewicht zur Darstellung der Normalkraft belastet sind. Dabei wird die horizontale Abzugskraft (Reibkraft) gemessen. In [24] ist die Versuchsführung für ein Kugel-Scheibe-Prüfsystem enthalten. Auf einen rotierenden Prüfkörper (Scheibe) wirkt die Normalkraft F_n , die von einer Kugel aufgebracht wird und welche die Reibkraft F_r erzeugt. Im Unterschied hierzu wird in [25] statt der Kugel als Reibpartner ein stumpfer Pin mit dem Durchmesser d verwendet, sodass die Normalkraft über eine gleichmäßig verschleißende Oberfläche übertragen wird.

Die hauptsächlichen Wechselwirkungen tribologischer Systeme sind Adhäsion und Deformation. Für beide, Adhäsion und Deformation, spielen die mechanischen Eigenschaften der Reibpartner, die Oberflächenrauheit, die Last und die Temperatur eine Rolle. Für die Adhäsion sind zudem der geometrische Aufbau, die Anzahl an Kontaktstellen, die Umgebung und die Plastifizierung des Materials wichtig, wogegen für die Deformation die Geschwindigkeit als weitere Einflussgröße hinzukommt [26]. Nach der molekularkinetischen Reibungstheorie von Bartenev [27], auf die in [28] eingegangen wird, haben adhäsive Bindungen nur eine begrenzte Lebensdauer. Danach springen Oberflächenmoleküle von einer adhäsiven Bindungsstelle zur nächsten, wofür sich eine Sprungweite und eine Sprungfrequenz angeben lässt. Wichtige Einflußgrößen sind hierbei die zugeführte Energie, welche den Sprung bewirkt und die Reibkraft zwischen den Reibpartnern. Daraus lässt sich eine Beziehung für die makroskopische Relativbewegung herleiten, welche die Sprungweite und -frequenz, die Energie und die Reibkraft enthalten. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass die Reibungskraft ein Maximum durchläuft [29]. Daher ist neben der Zeit, in der das Molekül adhäsiv ungebunden ist, auch die Zeit zu berücksichtigen, in der das Molekül adhäsiv gebunden ist. Während der Zeit der adhäsiven Bindung werden Werkstoffsegmente unter äußerer Kraftwirkung ausgelenkt, sodass ähnliche Vorgänge ablaufen wie beim Zug- oder Scherversuch [26]. Die adhäsive Reibung ist ein zweistufiger Prozeß [30], [31]. In der ersten Stufe werden Mikrokontaktflächen gebildet, welche Einfluss auf Formänderungsprozesse in den Rauheitshügeln der Kontaktpartner haben. In der zweiten Stufe kommt es zur Bildung von Adhäsionsbindungen. Die Bildung von Adhäsionsbindungen wird durch Elektronenstrukturen, Oberflächenschichten, Zwischenstoffe und Umgebungsmedien beeinflusst und ist durch den Reibungskoeffizienten μ gekennzeichnet. In [30] wird über ein Reibmodell berichtet, welches die Scherfestigkeit der Adhäsionsbindungen im Kontaktbereich zwischen den Rauheitsspitzen der Reibpartner zur Bestimmung der Reibkraft anwendet. Für diese Bindung lässt sich eine Scherfestigkeit τ angeben, mit der sich die Reibkraft $F_r = A_0 \cdot \tau = F_n / p_0 \cdot \tau$ ausdrücken lässt, wobei A_0 die wahre Kontaktfläche, F_n die Normallast und p_0 der Fließdruck des weicheeren Reibpartners ist. Wirkt nur eine Normlast, so lässt sich hiermit ein Reibungskoeffizient $\mu = F_r / F_n = \tau / p_0$ bestimmen. Typische Werte für das Verhältnis τ / p_0 liegen bei 1:5 [30], [32].

Da aber häufig höhere Werte in der Größenordnung von 1 gemessen werden, ist daraus zu schließen, dass bei der Bildung der wahren Kontaktfläche das Zusammenwirken von Normal- und Schubspannungen zu berücksichtigen ist, woraus ein komplexerer Spannungszustand resultiert.

Das Vorhandensein von Zwischenstoffen hat in besonderem Maße Einfluß auf die Absenkung des Reibungskoeffizienten. Dies kann durch die Verwendung von mineralischen Schmiermitteln geschehen, oder aber auch durch einen Gleitfilm, der während des Gleitprozesses entsteht.

Einen weiteren sehr wichtigen Einflussfaktor stellt die Umgebungsfeuchtigkeit dar [33]. Sie wirkt sich vor allem auf die Rissausbreitung, Reaktionen mit den gleitenden Flächen und die Art der Splitterschicht zwischen Proben und Gegenkörper aus. Während teilkristalline Polymere nur geringe Unterschiede im Reibverhalten im Vakuum, an Luft oder unter Schutzgas zeigen, ist bei amorphen und vernetzten Kunststoffen eine höhere Empfindlichkeit gegenüber ihrer Umgebung festzustellen. Dabei wirken sich OH-Gruppen im Polymer erhöhend auf den Reibungskoeffizienten aus. Wie bei Silikon und Epoxidharzen beobachtet, kann die Feuchtigkeit den Oxidationszustand metallischer Gegenkörper beeinflussen, wodurch die Adhäsion und damit der Reibungskoeffizient zunehmen [34]. Dagegen führt eine Zunahme der Adhäsion bei Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) gegen Stahl unter feuchter Luft zu einem Übertragungsfilm zwischen Polymer und Gegenkörper, der in einer Abnahme des Reibungskoeffizienten resultiert [35]. Bei Rollvorgängen kommt es vor dem Berührungspunkt zu einer kontinuierlichen Annäherung der Kontaktkörper und hinter dem Berührungspunkt zu einer kontinuierlichen Trennung der Kontaktkörper. Diese Trennung erfolgt aufgrund von einer Trennung adhäsiver Kontaktbrücken, die während des Rollens im Berührungspunkt entstehen. Während der Trennung kommt es zu einer Energiedissipation, die zum Rollwiderstand beiträgt. Beim Rollen von Halbleitern und Isolatoren, wie z.B. den Kunststoffen, kommt es bei unterschiedlicher Elektronenaffinität der Rollpartner zu einer gegenseitigen Aufladung, wodurch verlustbehaftete Ströme fließen, die zum Rollwiderstand beitragen [36]. Überschreitet die in der Oberfläche auftretende Schubspannung einen bestimmten kritischen Wert, so kommt es zu einer plastischen Deformation. Auch wenn es zu keinem Eindringen des Rollkörpers kommt, das Materialverhalten also rein elastisch erscheint, so kann es zu einem Abscheren von Oberflächenteilchen parallel zur Oberfläche kommen. Dies trägt zum Rollwiderstand bei [37]. Der zu Beginn einer Gleitbewegung relativ hohe Wert der Haftreibungszahl – verglichen mit der Gleitreibungszahl - ist im Wesentlichen auf den Bewegungswiderstand durch Deformation zurückzuführen. Sie kann unter Gleichgewichtsbedingungen nur dann zum Reibungswiderstand beitragen, wenn neue Rauheitshügel infolge von Verschleiß entstehen.

Green entwickelte hierzu die Schlupflinientheorie für einen ideal-plastischen Körper [38], mit der er die Deformationsverhältnisse eines Rauheitshügelkontaktes analysierte. Von Drescher [39] stammt das Fließlinienmodell der Reibung, welches auf einer zweidimensionalen Spannungsanalyse von Prandtl aufbaut. Danach wird ein Rauheitshügel in drei Materialbereiche unterteilt, von denen der mittlere Bereich durch den Winkel ϑ von den anderen beiden abgegrenzt wird. Die maximale Schubspannung τ entspricht der Fließschubspannung. Ein wichtiger Faktor stellt hierin λ dar, das die Belastung durch die plastische Deformation darstellt und in komplizierter Weise von der Härte und dem Elastizitätsmodul E abhängt. Für einen Steigungswinkel der Rauheitshügel von 55° konnte hiermit ein Reibungskoeffizient von $\mu = 1$ ermittelt werden, welcher bei einer Abnahme des Winkels gegen den Wert 0 auf $\mu = 0,55$ abnimmt. Eine Schwäche des Modells war jedoch, dass Mikrostruktur, Verfestigungseffekte und Einflüsse von Grenzflächenschichten nicht berücksichtigt wurden.

Das Modell von Drescher wurde von Challen und Oxley erweitert, indem die Steigung der Rauheitshügel und ein „Adhäsionsfaktor“ berücksichtigt wurden, der das Verhältnis der Grenzflächenadhäsion zur Fließschubfestigkeit des weicheren Materials im kontaktierenden Bereich mit einbezieht [40]. Bei einer Variation des Adhäsionsfaktors von 0 (keine Adhäsion) bis 1 (maximale Adhäsion) konnten in Abhängigkeit dieser Reibungskomponente Reibungskoeffizienten zwischen 0 und 0,39 bestimmt werden.

Nach dem Modell von Heilmann und Rigley wird die Reibungsenergie ebenfalls in plastische Deformationsarbeit umgesetzt. Das Modell wird beschrieben durch die wahre Kontaktfläche, die resultierende Scherfestigkeit, die sich während einer Scherbeanspruchung ergibt und die mittlere Scherfestigkeit, die an der gleitenden Grenzfläche vorherrscht. In Erweiterung zu dem Modell von Challen und Oxley hängen diese Parameter wiederum von weiteren Größen, wie z.B. den Beanspruchungsbedingungen (Belastung, Gleitgeschwindigkeit, Temperatur) und anderen Werkstoffkenngrößen (Kristallstruktur, Mikrostruktur, Verfestigung) ab [41].

Darüber hinaus kann beim Kontakt zweier Körper mit unterschiedlicher Härte Furchung auftreten. Dabei können die Rauheitsspitzen des härteren Körpers in die Oberfläche des weicheren eindringen. Die Furchungskomponente variiert in Abhängigkeit von der Eindringtiefe, was wiederum zum Reibungswiderstand beiträgt [42].

Man unterscheidet Gegenkörperfurchung (Furchung durch Rauheitshügel) und Teilchenfurchung (Furchung durch in die Oberfläche eingebettete Partikel). In einem einfachen Modell von Rabinowicz [42] hängt die Reibungszahl bei konisch angenommenen Rauheitshügeln nur vom Tangens der Neigung der Rauheitshügel ab, berücksichtigt aber nicht die Materialanhäufung vor der Rauheitsspitze. Daher kann sein Modell nur einen unteren Grenzwert der Reibungszahl angeben.

Für spröde Materialien wurde von Zum Gahr [43] ein bruchmechanisches Modell vorgeschlagen, in dem Materialeigenschaften (E -Modul, Härte) und die Bruchzähigkeit K_{Ic} eine Rolle spielen.

Nach dem Modell von Sin, Saka und Suh [44] hängt der Beitrag der Furchungskomponente empfindlich vom Verhältnis des Krümmungsradius der Verschleißpartikel zur Eindringtiefe ab. In Ergänzung zu den Materialkenngrößen der beiden Kontaktpartner hebt dieses Modell die Bedeutung eingebetteter Verschleißpartikel hervor.

Während dem Rollvorgang bei einer bestimmten Geschwindigkeit wird das Material komprimiert, es erfährt eine Deformation [45]. Die dafür erforderliche Energie wird nach der Entlastung größtenteils wieder gewonnen; durch eine Spannungsrelaxation kann diese Leistung aber kleiner sein als die Deformationsleistung. Die Reibleistung ergibt sich somit als Differenzbetrag aus diesen beiden Leistungen. Diese Theorie konnte vor allem für viskoelastische Materialien, wie z.B. Gummi, erfolgreich angewandt werden [46].

Kommt es beim Reibvorgang zur Schwingungsanregung eines Reibpartners, so spricht man vom Stick-Slip-Gleiten. Stick-Slip-Gleiten wird verursacht durch eine Ankopplung des Gleitpartners an ein schwingungsfähiges System, d.h., der Reibkörper reibt auf einer Oberfläche, die durch ein Feder-Dämpfungssystem zu Schwingungen angeregt werden kann [47]. Dabei kommt es zu einem ruckartigen Gleiten, bei dem die Reibungszahl während des Gleitens ansteigt und dann abrupt wieder abfällt, um erneut anzusteigen. Dieses Gleitverhalten, welches besonders durch die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Gleitreibungszahl bestimmt wird, kann durch die Stribeckkurve dargestellt werden (Bild 2.1). Folgende Abhängigkeiten der Reibungszahl von der Geschwindigkeit konnten beobachtet werden:

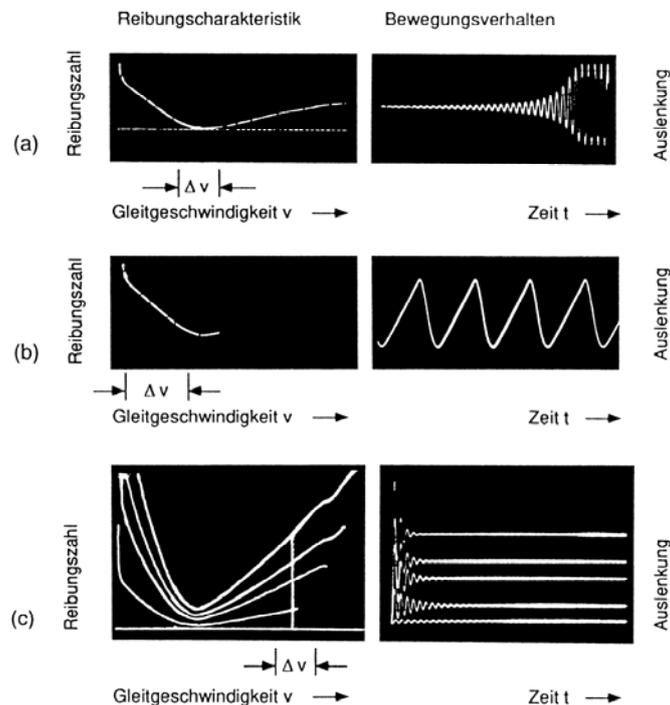


Bild 2.1: Computersimulation des Stick-Slip-Verhaltens eines tribologischen Systems bei einer Variation der Gleitreibungszahl μ (rechts) in einem Geschwindigkeitsbereich Δv (links) [47].

- Bei einem Betriebszustand im Minimum der Stribeckkurve ist das System instabil und kann sich selbst zu Eigenschwingungen anregen (Bild 2.1 a).
- Bei Arbeitsbedingungen im linken Teil der Stribeckkurve, d.h., bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten, resultiert typisches Stick-Slip-Verhalten (Bild 2.1 b).
- Bei Geschwindigkeiten oberhalb des Minimums der Stribeckkurve können auftretende Schwingungsanregungen abgedämpft werden: das System ist stabil (Bild 2.1 c)

Zu Stick-Slip-Erscheinungen kommt es, wenn die statische Reibungszahl μ_{stat} (Haftreibungszahl) größer ist als die dynamische Reibungszahl μ_{dyn} . Durch grenzflächenaktive chemische Additive kann die statische Reibungszahl gesenkt werden und damit das Stick-Slip-Verhalten gesenkt werden. Molekular-dynamische Simulationen haben gezeigt, dass die Ursache des Stick-Slip-Verhaltens in einer thermodynamischen Instabilität begründet ist, und nicht eine dynamische Instabilität ist [48].

2.4 Verschleiß

Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, der durch mechanische Ursachen hervorgerufen wird [49]. Da zu Beginn eines Reibversuches ein Ansteigen des Reibungskoeffizienten beobachtet wird, stellte man fest, dass dieser Anstieg auf ein Einebnen von Rauheitshügeln zurückzuführen ist, wodurch die wahre Kon-

taktfläche zunimmt. Dieses Einebnen bewirkt, dass die Oberfläche in ein sogenanntes Rauheits-Gleichgewicht gebracht wird, bei dem ihre potentielle Energie minimal ist, wodurch sie nur ein Minimum an Dissipationsenergie freisetzt, d.h., sie ist stabil gegen Verschleißbildung [50], [51]. Daher ist dieser Verschleißphase besondere Bedeutung beizumessen, um den Gleichgewichtszustand mit geringstmöglichem Verschleiß der Oberfläche erreichen zu können. Für diese anfängliche Verschleißphase hat sich der Begriff Run-in-Phase geprägt.

Darüber hinaus sind die Begriffe Break-in und Wear-in gebräuchlich. Das Break-in beschreibt Veränderungen von Reibungs- und Verschleißprozessen während dem Run-in, welche z.B. zu beobachten sind, wenn das Niveau des Reibungskoeffizienten μ der stationären Phase nicht während einem kontinuierlichen Anstieg von μ erreicht wird, sondern sich schon während dem Run-in eine kurzzeitige stationäre Phase einstellt, von welcher aus die stationäre Phase erreicht wird. Der Begriff Wear-in wird für initiale tribologische Prozesse angewandt, in welchen Verschleißprozesse und nicht notwendigerweise Reibungsprozesse eine primäre Rolle spielen. Dabei kann es zu signifikanten zeitlichen Unterschieden kommen, welche ein tribologisches System benötigt, um zum einen stationäre Reibungsbedingungen, zum anderen stationäre Verschleißbedingungen zu erreichen [52].

In der nachfolgenden Verschleißphase ist ein konstanter Reibungskoeffizient zu beobachten. Der Verschleißbetrag bleibt während dieser Phase konstant, weshalb sie auch Phase des konstanten Verschleißes bzw. Steady-State-Phase genannt wird. In der dritten Phase steigt der Verschleiß an, es kommt zu einem katastrophenartigen Verschleiß, welcher als Wear-out bezeichnet wird.

Die Charakterisierung des Verschleißes hängt von zahlreichen Einflussfaktoren ab. Erschwerend wirkt sich dabei aus, dass sich je nach Material und Materialpaarung ein unterschiedliches Verhalten zeigt. Daher ist eine Kennzeichnung durch einheitliche Verschleißkenngrößen bislang nicht möglich. Die Verwendung eines Abrasionskoeffizienten stammt von Vogt und geht auf das Jahr 1928 zurück. Fleischer entwickelte in seinen Versuchen die imaginäre Energiedichte. Darüber hinaus findet man in der Literatur weitere Verschleißkenngrößen wie die Abrasivität von Moore aus dem Jahr 1978, das spezifische Verschleißvolumen von Robbins und Lancaster. Zur Bestimmung des Verschleißes während der Run-in-Phase zu Versuchsbeginn und dem elastischen Kontakt nach dem Run-in wurde von Kragelsky et al. (1977) eine mathematische Beziehung vorgeschlagen, in die die Verschleißintensität und der Druck aus Normalkraft und wahrer Kontaktfläche eingeht. In einer russischen Schrift werden das Microcutting und die Verschleißenergiedichte bestimmt. Dieser Umfang an uneinheitlichen Bezeichnungen erschwert die Vergleichbarkeit verschiedener Verschleißkenngrößen. Die Verschleißintensität, mit der sich eine gemeinsame Beziehung herstellen ließe, ist ihrerseits nur kompliziert bestimmbar (alle Nachweise aus [53]). Als häufige Kenngrößen finden sich in der Literatur der Verschleißkoeffizient und die Verschleißrate. Der Verschleißkoeffi-

zient bestimmt sich aus dem Verschleißvolumen, welches auf die senkrecht zur Probe wirkende Prüfkraft und den Verschleißweg bezogen wird. Dagegen findet sich in der Literatur die Verschleißrate als Funktion des Verschleißvolumens teils auf den Verschleißweg, teils auf die Zeit bezogen.

Zur Messung des Verschleißes existieren neben ungenormten Verfahren, wie z.B. dem Schwingverschleiß, zahlreiche Normen [24], [25], [54], [55], [56], [57], [58].

[49] dient zur Definition tribologischer Begriffe des Verschleißes nach Verschleißart, Verschleißmechanismus und Verschleißerscheinungsformen. Typische Verschleißarten sind Gleitverschleiß, Roll- und Wälzverschleiß, Stoßverschleiß, Furchungverschleiß oder Tropfenschlag. In der begrifflichen Formulierung erkennt man Parallelen zu der Unterteilung der bereits erläuterten Reibungsarten. Verschleißmechanismen sind während dem Verschleißvorgang ablaufende physikalische und chemische Prozesse. Dabei können innerhalb einer Verschleißart mehrere Verschleißmechanismen gleichzeitig auftreten. Treten solche Kombinationen auf, ist eine Unterscheidung der Verschleißart anhand der Verschleißerscheinungsformen, welche das Schadensbild wiedergeben, schwierig. Eine erste Unterteilung des Verschleißes erfolgt anhand der Systemstruktur, wie z.B. Verschleiß zwischen zwei Festkörpern mit oder ohne Zwischenstoff, Festkörper gegen Festkörper oder Flüssigkeit etc.

Eine andere Art der Unterteilung ist eine Klassifizierung der Verschleißvorgänge in induzierte, d.h. durch äußere Versuchseinflüsse und nicht-induzierte Fälle, d.h. durch das natürliche Materialverhalten bei unveränderten Versuchsbedingungen (Tabelle 2.1). In beiden Fällen kennt man dabei mehrfaches zufälliges Auftreten von Reibungsübergängen (ICR bzw. NCR), einfaches Auftreten von Reibungsübergängen (ISO bzw. NSO) und mehrfaches periodisches Auftreten von Reibungsübergängen (ICP bzw. NCP) [52].

Tabelle 2.1: Übersicht der Klassifizierung von Verschleißvorgängen in induzierte und nicht-induzierte Versuchseinflüsse [52]

Art des Auftretens	Induziert		Nicht-induziert (natürlich)	
Einzelnes Auftreten	ISO	(induced single occurrence)	NSO	(noninduced single occurrence)
Mehrfaches, zufälliges Auftreten	ICR,	(induced cyclical random occurrence)	NCR	(noninduced cyclical random occurrence)
Mehrfaches, periodisches Auftreten	ICP	(induced cyclical periodical occurrence)	NCP	(noninduced cyclical periodical occurrence)

In Abhängigkeit von den Parametern Normalkraft, Gleitgeschwindigkeit und Beanspruchungsdauer lassen sich für die in Tabelle 2.1 aufgeführten Klassifizierungen von Verschleißvorgängen drei Bereiche unterscheiden, für welche unterschiedliches Reibverhalten festgestellt werden kann. Diese sind nach der Art der Schmierung der Gleitflächen voneinander abgegrenzt. In einem dreidimensionalen Schaubild, in dem die Normalkraft über der Gleitgeschwindigkeit und der Beanspruchungsdauer aufgetragen ist, ist ersichtlich, wie durch diese Parameter die Effektivität geschmierter Gleitflächen beeinflusst wird und ab welcher

Parameterpaarung ein Übergang in Grenzschmierung bzw. ungeschmierte Reibung erfolgt (Bild 2.2).

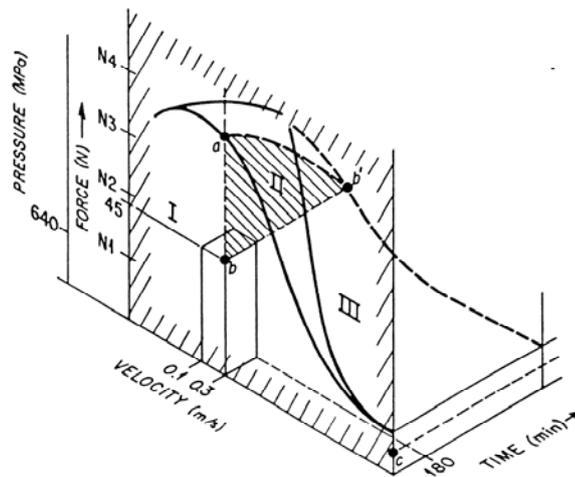


Bild 2.2: Dreidimensionales Übergangsdiagramm zur Darstellung von tribologischen Übergängen von Schmierzuständen von Verschleißprozessen in Abhängigkeit von den Parametern Normaldruck, Geschwindigkeit und Versuchsdauer [52].

Bereich I bezeichnet dabei den Mischreibungsbereich bzw. den Bereich der elastohydrodynamische Schmierung, Bereich II grenzt das Gebiet der Grenzreibung ab und in Bereich III findet keine Schmierung mehr statt. Die International Research Group on Wear of Engineering Materials (IRG) hat, gefördert von der Organisation of Economic Cooperation and Development (OECD), diese Form der Darstellung ausgearbeitet, welche in kompakter Weise den Reibungsprozess von Metallen und Keramiken durch die drei genannten Parameter veranschaulicht [59].

Induzierte Reibungsvorgänge (Kurzzeichen ISO, ICR und ICP) treten auf, wenn sich während des Reibungsprozesses äußere Parameter ändern. Das kann die Beanspruchungskraft sein, wie es z.B. bei Lagern der Fall sein kann, oder eine Änderung des Schmierungsstandes, wodurch sich der Reibungskoeffizient ändert. Dieser Fall kann z.B. durch das An- und Abschalten von Maschinen auftreten.

In nicht-induzierten Reibungsprozessen bleiben dagegen äußere Parameter konstant. So kann es z.B. zu Änderungen in den Reibungsverhältnissen durch die Zerstörung eines Oxidfilms kommen, oder aber auch durch die Bildung von Verschleißpartikeln und einer Oberflächenaufrauung durch eine Materialermüdung unter der Oberfläche. Im Fall von nicht-induziertem einzelnen Auftreten (NSO) ist bei Reibungsübergänge durch Oberflächenermüdung, an der eine wohl definierte Rissinitiierung und eine Wachstumsperiode beteiligt sind, nachfolgend ein Ablättern oder Splintern und eine Übertragung der Schichtbildung zu beo-

bachten [60]. Dieses Verhalten wurde z.B. bei gefüllten, hoch vernetzten Polyurethanen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, beobachtet.

Ein tribologisches System, welches Stick-Slip-Verhalten (Auftreten von Haften und Rollen der Gleitpartner) zeigt, kann entweder als NCR (nicht-induziertes zufälliges Auftreten der Stick-Slip-Effekte) oder NCP (periodisch wiederholt auftretende Stick-Slip-Effekte) beschrieben werden, da beide Verhaltensarten auftreten. Man kann das System daher als NCR(NCP) klassifizieren, womit beide Klassifizierungen ausgedrückt werden sollen. Ein Beispiel für NCR sind selbstschmierende Werkstoffe. Durch neu auftretende Poren, die Schmiermittel enthalten, kommt es zu unregelmäßigen Schmierungsbedingungen. NCP-Reibungsübergänge treten z.B. bei Wälzlagern auf, wo es zu Änderungen in der Reibung während des Run-in kommt. Dabei spielt die individuelle Rauheit eine Rolle, da es innerhalb sehr kurzer Zeiten lokal zu Änderungen der Reibung im μm -Bereich kommt. Atomistische Simulationen zeigten sehr große Unterschiede in den dabei auftretenden Reibungskoeffizienten ($\mu = 0,2 - 0,4$), die von der kristallografischen Periodizität der Gitterstruktur abhängig sind [61].

Ein diskontinuierliches Verhalten des Reibungskoeffizienten wird mit kritischen Werten in Zusammenhang gebracht; ein solches Verhalten kann z.B. beim Überschreiten der kritischen Normalkraft auftreten, bei dem es zu einem Sprung in der Reibung kommt, mit dem das Fressen einsetzt, oder aber auch beim Überschreiten der kritischen Reibzeit, bei der eine Schicht durchgerieben wird.

Kontinuierliche Reibvorgänge beinhalten eine graduelle Änderung in der Balance der Prozesse in der Kontaktzone. Gegenüber dem Überschreiten eines kritischen Parameters ist es dabei schwieriger, diesen Übergängen eine Dauer zuzuweisen, da sie allmählich verlaufen.

Reibungsübergänge sollten nicht ohne die Betrachtung der jeweiligen Reibpartner analysiert werden, da ein und dasselbe Reibverhalten aus unterschiedlichen Gründen in verschiedenen tribologischen Systemen auftreten kann. So kann z.B. in dem einen Fall das Durchreiben der Schicht zu einer schrittweisen Erhöhung der Reibkraft und einer Zunahme des Geräuschniveaus führen, in einem anderen Fall kann diese Zunahme dagegen aus einer plötzlichen Zuführung eines abrasiven Fremdkörpers in ein geschmiertes System resultieren.

Eine Katalogisierung der typischen Reibkurven ist in [62] und [63] gegeben und in Bild 2.3 dargestellt. Auch wenn sich diese Arbeiten auf Metalle beziehen, so ist zu bemerken, dass viele analoge Prozesse die Form von Reibübergängen bei Keramiken, Polymeren und verschiedenen Kompositen beeinflussen können [64].

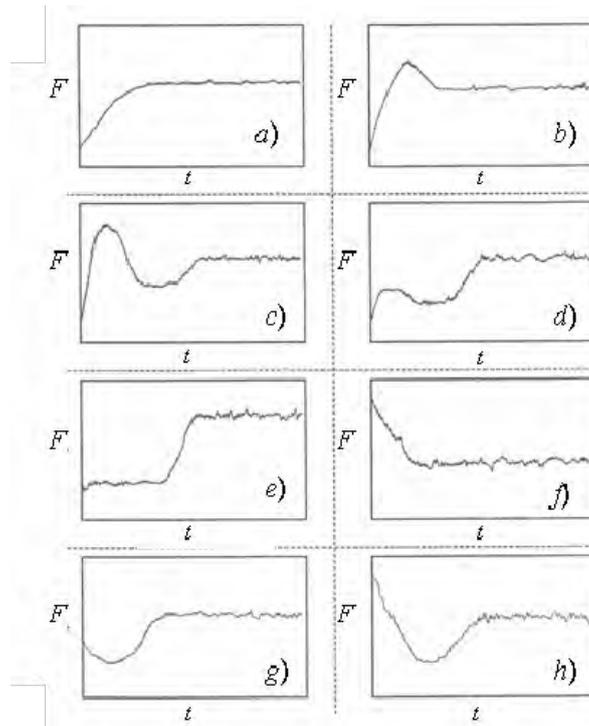


Bild 2.3: Typische Reibkraftkurven der Normalkraft F über der Beanspruchungszeit t (nach [62])

Bild a) Oberflächen mit Fremdkörpern:

Ein schmierender Film aus Fremdkörpern wird aus den Gleitflächen herausgelöst.

Bild b) Metalle mit Mischreibung:

Einlaufen von Oberflächen; anfangs tritt eine hohe Verschleißrate auf, bis die schärfsten Rauheiten geglättet sind und die Oberfläche glatter wird.

Bild c) ungeschmierte oxidierte Metalle

Wird oft an Eisen/Eisen-Paarungen oder Eisen/ Nichteisen-Paarungen beobachtet. Run-in wie bei b), aber mit der nachfolgenden Entwicklung von einer Splitterschicht oder einem exzessiven Materialübertrag.

Bild d) ungeschmierte oxidierte Metalle

Ähnlich wie c), jedoch kann der anfängliche Oxidfilm widerstandsfähiger und schützend sein.

Bild e) Beschichtetes System und Systeme, in denen der Verschleiß durch Ermüdungsprozesse unter der Oberfläche beeinflusst wird.

Durchreiben der Beschichtung oder Ermüdungsrisse unter der Oberfläche wachsen, bis die Abriebspartikel das erste Mal abgelöst werden. Die Splitter erzeugen einen „dritten Körper“, welcher einen schnellen Übergang der Reibung induziert.

Bild f) Saubere, reine Metalle

Änderungen in der kristallografischen Orientierung in oberflächennahen Schichten reduziert ihre Schubfestigkeit und erniedrigt die Reibung.

Bild g) Grafit gegen Grafit, Metall gegen Grafit

Erzeugung eines dünnen Films während dem Running-in. Splitter oder Materialübertrag erzeugen einen nachfolgenden Anstieg in der Reibung.

Bild h) Harte Beschichtungen gegen Keramik

Die Reibprozesse in einem gegebenen System können von anderen Material- und Systemeigenschaften herrühren als die Verschleißprozesse. Diese beiden Prozesse erreichen oft nicht zur selben Zeit den Zustand eines konstanten Kennwertverlaufs (Stationärer Zustand, Steady State). Hohe Reibung erzeugt nicht notwendigerweise hohen Verschleiß, weil die zugeführte Reibungsenergie von jedem tribologischen System unterschiedlich aufgeteilt wird. Diese Energie kann z.B. genutzt werden, um Oxide zu bilden, Risse wachsen zu lassen, durch die Oberfläche zu pflügen, die Oberfläche zu erwärmen oder die Abriebspartikel zu scheren. Daher können zwei Systeme denselben Reibungskoeffizienten haben, aber unterschiedlich im Verschleiß sein. Daher sind Reibung und Verschleiß zwar aufeinander bezogen, jedoch lässt sich nicht aus dem Reibungsverhalten direkt auf das Verschleißverhalten bzw. aus dem Verschleißverhalten auf das Reibungsverhalten schließen.

Es kommt zu einer Rauheitsänderung, dann bildet sich eine fein gekörnte Schicht.

Als vergleichende Festigkeitsgröße zur Gleitbeanspruchung von Lagern wird häufig $\frac{1}{3}$ der maximalen Druckspannung verwendet, doch ist diese nur für Materialien geeignet, die ein ähnliches Zug- und Druckspannungsverhalten aufweisen [65], was bei vielen Kunststoffen jedoch nicht der Fall ist. Bei niedrigen Geschwindigkeiten ist der maximale Druck durch die Festigkeit des Materials begrenzt. Wenn dieser Druck erreicht wird, bleibt die spezifische Verschleißrate bzw. der Verschleißkoeffizient k_s nicht unabhängig von der Last, sondern beginnt zuzunehmen.

Übliche Kenngrößen zur Verschleißcharakterisierung sind der Verschleißkoeffizient $k_s = \frac{W_v}{F_n \cdot s}$ (W_v : Verschleißvolumen, F_n : Normalkraft, s : Gleitweg) bzw. im radialen Verschleiß die Dickenabnahme $h = W_v / A = k_s \cdot p \cdot s$, wobei A die projizierte Fläche ist, auf die sich der Verschleiß bezieht (z.B. Umfangsfläche der Lagerschale) und p der nominelle Druck auf die Lagerschale ist. Unter der Annahme, dass sich die Geschwindigkeit v nicht auf andere Variablen, insbesondere die Temperatur, auswirkt, gilt $h = k_s \cdot p \cdot v \cdot t$ (t : Zeit). Obwohl k_s im ebenen und radialen Fall physikalisch gleichwertig sind, wird die Dickenabnahme h im radialen Fall in der amerikanischen Literatur als Verschleißfaktor bezeichnet.

Im betrieblichen Einsatz lässt sich in einem p - v -Diagramm für einen konstanten Verschleiß die Beziehung aus dem nominelle Druck p und der Gleitgeschwindigkeit v jedoch nur in einem bestimmten Bereich als Gerade darstellen. Dieser Bereich besitzt als untere Geschwindigkeitsschranke den begrenzenden Nominaldruck, oberhalb dessen der Verschleiß entweder durch thermische Effekte oder Spannungen schnell zunimmt, und als obere Schranke den Nominaldruck für Langzeitbetrieb bei einer bestimmten Verschleißrate. Dabei wird der maximale Druck p für niedrige Geschwindigkeiten durch die Festigkeit des Materials bestimmt. Bei hohen Geschwindigkeit kommt es zu einer Nichtlinearität in p , da die Reibungswärme ab einem bestimmten Punkt stark ansteigt, wodurch der Verschleiß zunimmt und der zu ertragende Druck stärker abfällt.

Durch zyklische Wechselwirkung im Reibkontakt und die dabei auftretenden elastischen Deformationen, wie sie z.B. im Gleitverschleißversuch (z.B. nach [24], [25]) auftreten, erfolgt eine Schadensakkumulation im Sinne einer Werkstoffermüdung. Von Wuttke [66] stammt ein Ermüdungsbruchmodell, bei welchem Rissbildung und Rissausbreitung die grundlegenden Prozesse der Verschleißpartikelbildung darstellen. Danach beruht die Bildung von Verschleißpartikeln auf drei Phasen: während der Zeit t_1 kommt es zur Herausbildung einer Reibstruktur. Der anschließende Zeitabschnitt t_2 wird für die Entstehung eines wachstumsfähigen Risses benötigt, der Rissbildung. In dem abschließendem Intervall t_3 kommt es zur Rissausbreitung. Demnach ist für die gesamte Entstehungszeit $t_{\text{ges}} = t_1 + t_2 + t_3$ erforderlich. Für einen flächigen Kontakt wird eine Kontaktierung zwischen den Körpern entlang m Kontaktstreifen der Breite b angenommen, wobei sich die beiden Körper mit der Relativgeschwindigkeit v

zueinander bewegen. Man führt einen Vergleich der Zeiten t_1 , t_2 , t_3 mit der durch die Kontaktgeometrie bestimmten Zeit $t_0 = m \cdot b / v$ des Lastspannungsfeldes während eines Lasteingriffes durch. Mit dem Verhältnis aus realer Kontaktfläche A_R zur nominellen Kontaktfläche A_a und dem Flächenüberdeckungsgrad \ddot{u} aus Probenbreite B und Verschleißweg L , $\ddot{u} = B / L$, lässt sich die Größe des Verschleißes I_h als Verhältnis aus Verschleißhöhe h zum Reibweg s berechnen:

$$I_h = \frac{dh}{ds} = h_0 \cdot \frac{A_R}{A_a} \cdot \ddot{u} \cdot \frac{1}{B} \cdot \frac{t_0}{t_1 + t_2 + t_3}$$

Im konkreten Fall wird eine der drei Zeiten t_1 , t_2 , t_3 dominieren, sodass sich die Gleichung für I_h weiter vereinfachen lässt.

GRÖSSEN, DIE DAS RUN-IN VERHALTEN BEEINFLUSSEN

Das Run-in-Verhalten beschreibt den Verlauf von Reibungskoeffizient und Verschleißrate zu Versuchsbeginn. Da es das nachfolgende Verschleißverhalten beeinflusst, ist die korrekte Auswahl der Run-in Parameter wichtig, da mit ihnen die Prozesse zwischen den Kontaktflächen für ein optimales Verhalten eines tribologischen Systems eingestellt werden müssen. Eine unachtsame Auswahl der Parameter kann in einer kurzen und unregelmäßigen Lebenszeit resultieren. Wie der Reibungskoeffizient selbst ist auch die Reibdauer des Run-in keine Eigenschaft, die nur von den zwei sich berührenden Materialien abhängt, sondern sie hängt noch von weiteren Parametern des tribologischen Systems ab. Ausgehend von einer hohen Verschleißrate während des Run-in entwickelten Zheng et al. ein Verschleißmodell, in welches Anfangs- und Endwert der Verschleißrate sowie ein Koeffizient mit einer inversen Beziehung zur Einlaufzeit einging [67]. In [68] wurde für ein formell gleiches Modell die Variation der Schubkräfte zugrunde gelegt. Allerdings ist es schwierig, diese Änderungen in oberflächennahen Bereichen abzuschätzen. Durch Integration des Modells von Zheng und nachfolgender Linearisierung konnte in [69] ein Weg zur Berechnung der Run-in-Zeit gefunden werden. Seine Richtigkeit konnte im Schwingverschleißversuch an Stahl bestätigt werden, wobei zur Darstellung der Run-in-Phase, der stationären Phase und der Wear-out-Phase die Normallast, Rauheit und Temperatur als Parameter eingingen. Dabei erwies sich vor allem die anfängliche Rauheit als signifikanter Einflussparameter auf den Verschleiß in der stationären Phase.

Versuche an Poly(methylmetacrylat) (PMMA), Aluminium und Stahl gegen Schleifpapier haben gezeigt, dass das Run-in-Verhalten der Reibkraft dadurch bewirkt ist, dass das weiche Material die Zwischenräume zwischen den harten Rauheitsspitzen der Oberfläche auszufüllen vermag [70]. Das Break-in-Verhalten kann auch durch die gegenseitige Anordnung der Gleitflächen der Reibpartner stark beeinflusst werden. Wie an Gleitlagern durch Variation des Lagerluftspaltes gezeigt werden konnte, tritt bei einer kritischen Lagerlast bzw. Drehzahl

ein Abreißen des Schmierfilms auf, da bei dieser Lastüberschreitung der Lagerluftspalt sprunghaft zunimmt. Dadurch bleiben die Kontaktflächen nicht mehr optimal zueinander ausgerichtet, da es zu einer Taumelbewegung der Lagerschale kommt. Es kommt zu einem schnellen, unausgeglichenerem Wear-in und einem instabilen Reibverhalten [71].

EINFLUSS DER PAARUNG DER VERSCHLEIßMATERIALIEN

Ein Einfluss auf die Paarung der Verschleißmaterialien ist aus [72] und [73] ersichtlich. So verwendete Czichos [72] im Pin-on-disk-Versuch für die Scheibe das Polymermaterial, wogegen Holmberg [73] dieses für die Kugel einsetzte. Anders als bei Czichos erbrachte das Polyamid 66 bei Holmberg einen höheren Verschleiß als das PTFE.

Für Gleituntersuchungen an polymeren Oberflächen mit Flüssigkeitsfilmen wurde gefunden, dass die Normalkräfte sprunghaft ansteigen, wenn die Polymerschicht geschert wird und das eine Schicht aus nicht komprimierten Polymerketten in der Dicke zunimmt, wenn sie von einem Fluid überströmt wird. Diese Ergebnisse werden mit Relaxationsdynamik der Endketten der Flüssigkeitsmoleküle in Zusammenhang gebracht [74].

EFFEKT DER POLYMERSTRUKTUR

Wesentlichen Einfluss auf das Reib- und Verschleißverhalten hat die jeweilige Polymerstruktur. Polymere mit schwachen internen Wechselwirkungskräften und solche mit kleinen Seitenketten zeigen niedrigere Reibung, aber höheren Verschleiß als solche mit großen sekundären Wechselwirkungskräften und sperrigen Substituenten. Darüber hinaus spielt die Polarität der Seitengruppen u.a. eine Rolle für die adhäsiven Wechselwirkungen mit dem Gegenstoff. Strukturelle Veränderungen in den Oberflächen, die durch Reibbeanspruchungen hervorgerufen werden, können innerhalb der Werkstoffstruktur wesentliche Veränderungen verursachen, wie z.B. eine Amorphisierung kristalliner Bereiche [75]. Glatte, symmetrische Molekülstrukturen, wie sie z.B. beim PTFE vorliegen, bewirken einen niedrigen Reibungskoeffizienten bei gleichzeitig hohem Verschleiß. Durch den Adhäsionsmechanismus wird der Verschleiß durch das Verhältnis der Scherfestigkeit der Bindungen zum Gegenstoff und derjenigen im Werkstoffinneren bestimmt. Abhängig von der Werkstoffstruktur erfolgt ein Werkstoffübertrag erst dann, wenn infolge Erweichens des Werkstoffs der innere Zusammenhalt kleiner wird als die Bindung zum Gegenstoff, was in [76] für verschiedene Thermoplaste gezeigt wurde.

Bei linearen kristallinen Thermoplasten wurde beobachtet, dass bei einer zunehmenden Flexibilität sich äußere Beanspruchungsparameter stärker auf das Reibungs- und Verschleißverhalten auswirken als bei spröden, amorphen Thermoplasten, solange die Glasübergangstemperatur nicht überschritten wird. Daher bewirken orientierte Polymerbereiche eine niedri-

gere Reibungszahl als wie sie an amorphen Polymeren festgestellt wird [77]. Dies konnte auch für Spritzhäute, welche ebenfalls eine Orientierung aufweisen, gezeigt werden.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten auch Chitsaz-Zadeh und Eiss [78], die in Gleitverschleißversuchen an Polyimidbeschichtungen auf Stahlsubstrat herausfanden, dass eine Flexibilisierung der Struktur, die sie durch unterschiedliche Dianhydride und Diamine realisierten, die Verschleißrate herabsetzte (bezogen auf 1000 Zyklen).

Bei vernetzten Polymeren bestimmt der Vernetzungsgrad deren elastisches Verhalten. Wie an Styrolbutadien-Elastomeren (SNR) gezeigt werden konnte, nimmt die wahre Kontaktfläche mit sinkender Elastizität ab [29]. Eine Abnahme in der wahren Kontaktfläche wirkt sich in einer Abnahme der Adhäsionsreibungskraft aus, wodurch das deformierte Volumen kleiner wird. Anders herum ausgedrückt bedeutet eine Abnahme der Flexibilität eine Zunahme im Verschleiß. Mit dem Reibungskoeffizienten μ und der Normalkraft F_n kann das entstehende Verschleißvolumen in Abhängigkeit von der Reibkraft $F_r = \mu \cdot F_n$, der Härte H , der Scherfestigkeit s , der Bruchdehnung ε und des Verschleißkoeffizienten k nach $W_v = k \cdot \frac{\mu \cdot F_n}{H \cdot s \cdot \varepsilon}$ [79] berechnet werden. Da gezeigt werden konnte, dass der temperaturabhängige Verlauf der Verschleißrate im wesentlichen dem Produkt $1/(s \cdot \varepsilon)$ entspricht und diese Verläufe zueinander proportional sind, konnte diese Beziehung für das Verschleißverhalten verschiedener Polymere gegen Stahl bestätigt werden. Dabei sind die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Parameter und ihre Lage gegenüber der Glasübergangstemperatur zu beachten.

EINFLUSS VON FÜLLSTOFFEN

Untersuchungen an gefüllten Kunststoffen haben gezeigt, dass durch Graphit, Molybdänsulfid und Polytetrafluorethylen die Reibkraft herabgesetzt werden kann. Dagegen werden zur Erniedrigung des Verschleißes neben Graphit auch Glas, Glimmer, Metalle und Metalloxide sowie Keramik und Textilfasern eingesetzt.

Santner [80] und Czichos [72] untersuchten das Verschleißverhalten verschiedener Kunststofftypen im Gleitverschleißversuch gegen Stahl. Dabei stellten sie unter trockener Reibung für ein Polyamid 66 (PA 66) mit $k_s = 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ einen um eine Größenordnung niedrigeren Verschleißkoeffizienten als für Polyimid mit $k_s = 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ fest. Polytetrafluorethylen liegt dabei etwas unter dem Wert von Polyimid, jedoch noch in der gleichen Größenordnung. Durch eine Zugabe von jeweils geeigneten Füllstoffen konnten die Verschleißkoeffizienten für alle Kunststoffe um eine Größenordnung (bei PA 66 auch noch darüber) gesenkt werden. Dabei erwies sich Graphit als Füllstoff für Polyimid vorteilhaft, wogegen für PTFE und PA 66 Kohlenstoffkurzfasern die besten Ergebnisse erbrachten.

Im Schwingverschleißversuch gegen Al_2O_3 nahm der Verschleißkoeffizient des PA 66 gegenüber dem Stahlgleitpartner um 2 Größenordnungen auf $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ zu, besaß dagegen unter geschmierten Bedingungen einen Verschleißkoeffizienten von $10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, was einer Verschleißrate von ca. $1,5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}/\text{km}$ entspricht. Durch eine Zugabe von Kohlenstoffkurzfasern konnten beide Verschleißmessgrößen um eine weitere Größenordnung gesenkt werden, wodurch die Verschleißrate auf $1,5 \text{ nm}/\text{km}$ sank. Der Reibungskoeffizient besaß einen Wert von $\mu = 0,03 - 0,08$.

In [81] wird die Verwendung von SiO_2 Partikeln (7 und 40 nm Partikeldurchmesser) in Poly(dimethylsiloxan) beschrieben. Unter den durchgeführten statischen und dynamischen Zugversuchen erbrachten die kleineren Partikel die höchsten Eigenschaftsverbesserungen. Eine in-situ Fällung der Partikel ermöglicht gegenüber einem Blenden eine bessere Partikelverteilung und erbrachte auch höhere Spannungswerte im Zugversuch. Eine bimodale Verstärkung, bei der beide Partikelgrößen (Verhältnis 1:1) vorlagen, lieferte Ergebnisse zwischen den unimodal verstärkten Proben.

In [82] wurde der Verstärkungseffekt durch Ruß, Silizium, Zr(III)O_2 und Al_2O_3 in einem elastomeren Polyurethan untersucht. Im ersten Schritt wurde der Effekt von 10 Gew.-% Füllstoff-Gehalt an Ruß, Silizium und Zr(III)O_2 hinsichtlich thermischer Leitfähigkeit, Erosionsrate und Werten aus dem Zugversuch (Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Elastizitätsmodul) verglichen, woraus Ruß die besten Eigenschaftsverbesserungen lieferte. Daher wurde es als Füllstoff weiter verwendet und der Einfluss eines zusätzlichen Füllstoffs untersucht, wobei wiederum Ruß (Größe 25 nm), Silizium (Größe 500 nm) Aluminiumoxid (Größe $5 \mu\text{m}$) und Zr(III)O_2 (Größe $10 \mu\text{m}$) eingesetzt wurde. Die Füllgrade des zusätzlichen Füllstoffs betragen 4, 8, 12 und 16 Gew.-%. Die besten Resultate wurden dabei durch Ruß und Aluminiumoxid erreicht, wogegen Zr(III)O_2 nur geringe Eigenschaftsverbesserungen bewirken konnte.

EFFEKT DER NORMALLAST AUF DEN REIBUNGSKOEFFIZIENTEN

Mit der Erhöhung der Normalkraft F_n wurde bei Polyamid 6 zunächst ein Anstieg des Reibungskoeffizienten gefunden. Nach Erreichen eines Maximums des Reibungskoeffizienten klingt dieser bei weiter zunehmender Normalkraft ab. Die Lage dieses Maximums verschiebt sich mit abnehmenden Gleitgeschwindigkeiten zu höheren Normallasten. Dieses Verhalten beruht darauf, dass die Reibungswärme und die damit verbundene thermische Erweichung der Polymeroberfläche zu einer Zunahme der wahren Kontaktfläche A_r führt [83].

Der Effekt durch die Normalkraft F_n beeinflusst die Form der Reibungskoeffizientenkurve. Versuche an Kupfer gegen Stahl unter trockener Reibung haben gezeigt, dass sich durch ein Absenken der Normalkraft F_n die Form der Reibungskoeffizientenkurve ändert. So wird bei einer hohen Normallast von 20 N ein zunächst ansteigender Reibungskoeffizient beobachtet, welcher nach dem Erreichen der stationären Verschleißphase, bei der ein konstanter Ver-

schleiß auftritt, einen konstanten Wert annimmt, den dieser Kennwert auch beibehält. Dagegen ist bei einem niedrigeren Wert der Normalkraft von 3 N zu sehen, dass der Reibungskoeffizient zunächst einen konstanten Wert auf niedrigerem Niveau einnimmt, bis die Oberfläche durchgerieben ist. Die nun zunehmende Reibkraft lässt den Reibungskoeffizienten in einer Übergangsphase auf ein höheres Plateau, die zweite stationäre Phase, ansteigen. Senkt man die Normalkraft weiter auf 0,3 N ab, so ist zu sehen, dass dadurch die Dauer der ersten stationären Phase länger wird [64]. Weiterhin ist zu sehen, dass diese Übergangsphase mit abnehmender Normalkraft länger wird. Dabei wird mit einer Normalkraft von 20 N derselbe Reibungskoeffizient gemessen wie in der zweiten stationären Phase unter Verwendung einer niedrigeren Normallast. Diese Veränderung der Reibungskoeffizienten ist aus dem zuvor gezeigten Bild 2.3 (Seite 16) in dem Übergang von Bild *a*) nach Bild *e*) ersichtlich.

EINFLUSS DER GLEITGESCHWINDIGKEIT

Bei Kunststoffen wurde bei einer Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit v ein Maximum in der Reibkraft beobachtet, wonach die Reibkraft bei weiterer Geschwindigkeitsteigerung wieder abfiel. Dieses Verhalten wurde in [84] mit dem Verlauf der Dämpfungskurve verglichen und in [34] an zahlreichen Polymeren über einen großen Temperatur- und Geschwindigkeitsbereich untersucht. Unter den untersuchten Polymeren erwies sich der gummielastische Zustand der Polymere als besonders geschwindigkeitsempfindlich, wogegen im weichelastischen Zustand die Reibkraft bei Geschwindigkeitserhöhung abnimmt. Dagegen ist im hartelastischen Zustand nur ein schwacher Einfluss durch die Geschwindigkeitsvariation festzustellen [34]. Unter der Annahme, dass die Reibung hauptsächlich aus lokalen Adhäsionsbindungen resultiert, wird sie durch die Größenordnung der bei Adhäsion auftretenden Scherfestigkeit der Bindungen und der Härte bzw. des Elastizitätsmoduls bestimmt [83]. Da sich diese beiden Größen bei zunehmender Temperatur jedoch nicht in gleichem Maße verändern, führt diese Abhängigkeit zum Reibungskoeffizienten je nach Polymer zu einem ansteigenden und abfallenden Verhalten. Durch eine Korrelation der Dämpfungsmaxima und der Maxima des Reibungskoeffizienten wurde gefunden, dass oberhalb des Reibungsmaximums, d.h., im thermoelastischen Zustand, die entstehende Reibungswärme zu einem Aufschmelzen der Polymeroberfläche führt. Durch ihre niedrige Viskosität wirkt die Polymereschmelze zwischen den Reibpartnern als Gleitmittel, wodurch der Reibungskoeffizient abnimmt. Barret et al. fanden in [86], dass bei der Erweichungstemperatur von Polymeren der Verschleißkoeffizient ein Minimum besitzt. Dieses Verhalten begründet er mit einer Veränderung des Verformungsverhaltens der Oberfläche bei zunehmender Temperatur, welche zu einer Abnahme des Elastizitätsmoduls führt, wodurch es entweder zu einem Anstieg der Lebensdauer gegen Ermüdungverschleiß oder zu einem geringeren Anteil an abrasiven Verschleißpartikeln kommt. Wird die Erweichungstemperatur überschritten, kommt es zu einem steilen Anstieg des Verschleißkoeffizienten.

EFFEKT DER RAUHEIT

Zur Durchführung von Gleitverschleißversuche (Pin-on-Disk) an Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht (UHMWPE) als Pin und Edelstahl als Scheibe wurde der arithmetischen Mittenrauhwert R_a von 0,1 bis 0,53 μm der Scheibe variiert. Es zeigte sich, dass der geringste Verschleißkoeffizient bei einem Mittenrauhwert von $R_a = 0,14 \mu\text{m}$ gemessen wurde. Dieses Optimum konnte für die Gleitgeschwindigkeiten zwischen 1,25 und 5 m/s bestätigt werden. Bei höheren sowie bei niedrigeren Werten des Mittenrauhwerts stieg der Verschleißkoeffizient auf Werte von $3 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ und ab einem Mittenrauhwert von $R_a \geq 0,44 \mu\text{m}$ darüber an. Für eine höhere Gleitgeschwindigkeit von 10 m/s nahm der Verschleißkoeffizient für die Rauheiten von 0,14 bis 0,44 μm wechselnde Werte zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ an. Bei einer höheren Rauheit nahm er weiter zu [86].

Das Auftreten von sehr niedrigen Verschleißkoeffizienten wird durch Verschleißpartikel ermöglicht, welche durch Abrasion entstanden sind und von denen sich einige zwischen den Verschleißpartnern befinden. Die geringe Kontaktfläche bewirkt dabei einen niedrigen Verschleiß. Bei sehr glatten Oberflächen tritt dagegen keine Abrasion auf, daher sind für sie Reibung und Verschleiß hoch. Wird dagegen die Rauheit sehr grob, führen die vermehrt auftretenden Verschleißpartikel zu einem erhöhten Verschleiß. Je höher die Gleitgeschwindigkeit gewählt wird, desto mehr verschwindet der Rauheitseinfluss auf Reibung und Verschleiß. Es kommt zu einem erhöhten Temperatureinfluss, welcher mit dem Überschreiten der Vicat-Temperatur zu einem Erweichen des Polymers führt, wodurch es zu einem hohen Verschleiß kommt [86].

Allgemein wird bei Thermoplasten bei zunehmenden Rauheiten zunächst ein Abfall des Reibungskoeffizienten μ beobachtet, der nach Durchlaufen eines Minimums wieder ansteigt. Dieser Vorgang ist durch einen Übergang von einem bei kleinen Rauhtiefen überwiegend durch Adhäsion in einen bei höheren Rauhtiefen durch Abrasion und Ermüdung bestimmten Mechanismus zu erklären [87]. Dagegen ist für den Verschleißkoeffizienten mit zunehmender Rauheit eine stetige Zunahme zu beobachten.

Außer Änderungen in der Rauheit kommt es auch zu Änderungen auf und unter der Oberfläche. Rauheitsänderungen während dem Run-in wirken sich auf das Filmdickenverhältnis Δ (Verhältnis aus Schmierfilmdicke zur Oberflächenrauheit) in geschmierten Systemen aus und können den Arbeitspunkt in der Stribeckkurve (vergl. auch Bild 2.1c, Seite 11) nach rechts in den Mischreibungsbereich verschieben, wodurch sich die Reibung bis zu einem Minimum erniedrigt. Diese Verhältnisse wurden von Kragelsky zur Beschreibung der Bedingungen verwendet, um ein optimales Gleichgewicht der Oberflächenrauheiten zu erreichen, bei welchen der Reibungskoeffizient ein Minimum erreicht. Dieses Optimum berechnete er nach:

$$\Delta_{opt} = \frac{16\tau_0^{1,25}\Theta^{0,75}}{p_c^{0,5}\alpha_{hys}^{1,25}}$$

mit τ_0 als Schubfestigkeit der Rauheitsspitzen, p_c als anfängliche Kontaktspannung, α_{hys} als Hystereseverlustfaktor, der eine Änderung der Festigkeitseigenschaften infolge des Gleitvorganges beschreibt, und $\Theta = (1-\nu^2) / E$ als Kehrwert des reduzierten Elastizitätsmoduls

$$E_{red} = \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad (E: \text{Elastizitätsmodul, } \nu: \text{Querkontraktionszahl}), \text{ welchen man aus der Steigung}$$

der Tangente an die anfängliche Entlastungskurve aus Universalhärtemessungen erhält [88].

Anhand von Sauerstoffzugabe in ein Vakuum ($7,5 \cdot 10^{-11}$ Torr) kann der Oberflächeneinfluss auf die Reibungszahl an einer Probe gezeigt werden. An Eisen/ Silicium-Paarungen konnte so der Reibwert von $\mu_r = 3,4$ im Vakuum auf ca. $\mu_r = 1$ unter Normalbedingungen gesenkt werden. Ursache hierfür ist die Bildung von Eisenoxiden FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 im Kontaktbereich. Zwischenstoffe, wie z.B. Mineralöl, und Umgebungsmedien bewirken eine Absättigung der Adhäsionsbindungskräfte im Kontaktbereich. Dadurch wird die Adhäsionskomponente der Reibung weiter abgesenkt. Eine Zusammenstellung von nicht-metallischen und metallischen Gleitpaarungen ist in [85] gegeben.

EFFEKT DER LUFTFEUCHTIGKEIT UND DER TEMPERATUR AUF DEN REIBUNGSKOEFFIZIENTEN

In den Haupt- und Nebenerweichungsgebieten wird der Dämpfungseinfluss des Materials deutlich [89], da hier Maximalwerte in der Reibung auftreten, die Verschleißrate jedoch minimal wird. So konnte in temperierten Verschleißversuchen zwischen -100 und $+200$ °C an den Thermoplasten Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polybutylenterephthalat (PBT) festgestellt werden, dass in den hartelastischen Zustandsbereichen Reibung und Verschleiß bis zum Erreichen der Glasübergangstemperatur T_g mit der Temperatur zunehmen. Bei höheren Temperaturen nahmen Reibungskoeffizient und Verschleiß zunächst ab, bis es durch zunehmende Molekülkettenbeweglichkeit wieder zu einem Anstieg der Verschleißrate kam [90]. Ebenfalls an teilkristallinen Polymeren konnte gefunden werden, dass es eine Temperaturabhängigkeit gibt, nach der die anfängliche Schubspannung größer, gleich oder kleiner als die Schubspannung in der stationären Phase sein kann. Dabei nimmt die anfängliche Schubspannung unterhalb der Glasübergangstemperatur zu und nimmt oberhalb von T_g gegen Null ab [91].

Im Falle von Elastomeren ist ein ausgeprägtes Maximum des Reibungswertes über der Temperatur zu erkennen, welches mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit bei abnehmenden Temperaturen auftritt [92]. Die Lage des Maximums wird dabei ebenfalls durch die Glasübergangstemperatur T_g bestimmt [93]. Der Reibwert und die Höhe des Maximums hängen

entscheidend von der auftretenden Flächenpressung zwischen Elastomer und Gegenkörper ab, wobei durch eine hohe Adhäsion Reibungswerte bis $\mu = 4$ möglich sind [94].

Teilkristalline Kunststoffe zeigen im Vakuum oder unter Schutzgas nur geringe Unterschiede im Reibverhalten. Amorphe Kunststoffe und Duroplaste sind dagegen auf ihre Umgebung empfindlicher und zeigen im Vakuum eine höhere Reibung als an Luft. Dabei spielen für die Erhöhung des Reibungskoeffizienten OH-Gruppen haltiger Polymere die Wasserstoffbindungen eine Rolle. Zudem ist aber auch das Verhalten des Reibpartners zu beachten. So kann auch ein Oxidfilm, der sich durch die Feuchtigkeit auf der Oberfläche von Stahl bilden kann, zu einer Erniedrigung der Reibung führen, wie an PTFE gezeigt wurde [33].

Holmberg und Wickström [73] fanden in Ball-on-Disk-Tests an Polytetrafluorethylenen, Polyester, Polyamiden und Polyacetalen, die mit MoS₂, Glas oder Graphit gefüllt waren, dass eine Abnahme der Umgebungstemperatur bis -35°C sich vor allem für die Polyamide und Polyester reduzierend auf den Reibungskoeffizienten und die Verschleißrate auswirkte. Diese Abnahme erklärten sie mit einer Zunahme der Härte bei abnehmenden Temperaturen und einer Abnahme der Elastizität des Polymers. Durch die Verringerung der Elastizität ist die Verschleißspur nicht vollständig konform mit der Verschleißkugel, weshalb die wahre Kontaktfläche mit der Temperatur abnimmt und somit die adhäsiven Bindungen schwächer werden. Der Einfluss der Zeit auf das Reibverhalten bewirkt, dass sich vor dem Gegenkörper der Polymerprobe ein Polymerfilm aufbaut, der zur Erhöhung der adhäsiven Wechselwirkung führt.

2.5 Anwendungen und Simulation

Nanoskalige Partikel gewinnen immer mehr Einsatzgebiete. Forschungen in den Bereichen der Komplexchemie und der supramolekularen Chemie erzielten bedeutende Fortschritte in zahlreichen Gebieten der Nanotechnologie. Hierzu gehören z.B. Anwendungen in der Katalyse, Membrantechnik, Sensorik und des Oberflächenschutzes [95]. Dabei werden Beschichtungssysteme zur Erhöhung der Kratzfestigkeit z.B. von Haushaltsgeräten, Brillengläsern, Verglasungen und Hausanstrichen und Autolacken angeboten.

Im Formenbau konnte durch den Einsatz beschichteter Umformwerkzeuge (CVD/PVD) eine Produktivitätssteigerung erreicht werden, da längere Wartungsintervalle der Werkzeuge (Standzeiten) die Produktion größerer Warenmengen (Standmengen) erlaubten. Dies führt zu einer Standmengensteigerung um den Faktor 3 bis 20 [96]. Da der Werkzeugbau sehr zeit- und kostenintensiv ist, besteht ein großer Bedarf an schnell herstellbaren Werkzeugen, die im Prototypenbau für kleine Serien (weniger als 100 Tiefziehteile [97],[98]) eingesetzt werden können. Neben niedrigschmelzenden Zinn-Wismut- und Feinzinklegierungen [99]

haben sich vor allem Epoxid- und Polyurethanharze als besonders geeignet erwiesen, die gegenüber Graugusswerkzeugen eine Kostenersparnis von bis zu 55 % [100] erbringen.

Immer größere Bedeutung bei der Beurteilung von Reibungs- und Verschleißphänomenen nimmt die Simulation anhand von mathematischen Modellen an, wie sie z.B. mit der Methode der finiten Elemente (FEM) oder der finiten Differenzenmethode realisiert wird [101]. Mit Hilfe numerischer Methoden lassen sich zum einen äußere mechanische Beanspruchungen darstellen, zum anderen lassen sich diese in einem diskretisierten Modell des zu betrachtenden Bauteils für lokale Beanspruchungen in Form von Kräften und Verschiebungen bzw. Spannungen und Dehnungen umsetzen.

Die finite Differenzenmethode lässt sich unter bestimmten Voraussetzungen an Geometrie und Werkstoffverhalten zur Simulation von Umformprozessen, wie dem Tiefziehen einsetzen. Zu den geometrischen Voraussetzungen gehört dabei eine rotationssymmetrische Form des Bauteils. Bezüglich des Werkstoffverhaltens ist ein starrplastisches Verhalten mit Normalanisotropie erforderlich, also für Werkstoffe, welche sich in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen orthotrop verhalten, in der dritten orthogonalen Richtung jedoch kein richtungsabhängiges Werkstoffverhalten auftritt [102]. Beispiele hierfür sind Tiefziehbleche mit Fasertextur und gezogener Draht. Außerdem erfordert die finite Differenzenmethode, dass keine Schubspannungen und Biegemomente auftreten. Hierfür müssen die Kontinuitätsbedingung und das Stoffgesetz für die finite Differenzengleichungen vorliegen. Das Bauteil wird in mehrere so genannte Stützkreise i unterteilt, für die in mehreren Iterationsschritten j die auftretenden Spannungen und Dehnungen während des Umformvorgangs berechnet werden. Zur Lösung der Differenzengleichungen werden in jeder Ziehstufe und für jeden Ziehring die Änderungen der Radialformänderung, der Tangentialformänderung und der Dickenänderung des Blechs berechnet. Mit Hilfe einer Vergleichsformänderung und einer Verfestigungscharakteristik lassen sich die Differenzen zwischen radialer Spannung und Dickenspannung ermitteln, die die Lösung der Differenzengleichungen darstellen [101].

Die Finite-Elemente-Methode (FEM) ist zur Beschreibung des Bauteilverhaltens nicht an geometrische Voraussetzungen wie die finite Differenzenmethode gebunden. Darüber hinaus werden von der FEM zahlreiche Werkstoffmodelle angeboten. Mit der FEM lässt sich ein Bauteil in eine Anzahl endlich kleiner Elemente unterteilen, die an ihren Knoten miteinander verknüpft sind. Für jedes Element gilt ein eigener Verschiebungsansatz, mit dem die einzelnen Knotenverschiebungen aufgrund einer äußeren Belastung bestimmt werden. Grundlage hierfür bildet das Prinzip der virtuellen Verschiebungen (P.V.V.). Unter virtuellen Verschiebungen versteht man in einem mechanischen System kleine, gedachte, kinematisch mögliche Verschiebungen. Durch die kinematische Verträglichkeit mit dem System ergeben sich aus den virtuellen Verschiebungen die virtuellen Verzerrungen. Mittels dem P.V.V. lässt sich die innere virtuelle Arbeit (P.V.A.) berechnen. Sie ist die Arbeit der inneren Volumenkräfte

und –spannungen (z.B. durch Eigengewicht), welche durch die virtuellen Verzerrungen geleistet wird. Wird diese mit der äußeren virtuellen Arbeit, beschrieben durch die Gesamtheit aller äußeren Kräfte und Momente (z.B. Oberflächenlasten, Einzelkräfte), gleichgesetzt, so lassen sich daraus schließlich die Elastizitätsmatrix und die Steifigkeitsmatrix gewinnen, mit denen die in den einzelnen Elementen auftretenden Spannungen berechnet werden können [103].

In der Umformtechnik spielt der Werkzeugverschleiß eine wichtige Rolle, da durch seine Minimierung die Standzeiten der teuren Werkzeuge optimiert werden können. Neben der mechanischen Belastung wurde von Kang et al. [104] auch die thermische Belastung in einem FE-Modell mitberücksichtigt, in dem die Autoren eine thermo-mechanische Analyse zum Verschleiß von heißen Schmiedegesenken durchführten. Als Verschleißmodell verwendeten sie das Modell von Archard [105], wonach die Verschleißrate proportional zur Last ist und von der Materialpaarung abhängt, welches sie modifizierten. Nach Archard ist die Härte konstant und nur eine Funktion der Temperatur. Durch die Modifizierung wird für das Tempern dieselbe Härteabnahme angenommen wie durch die Wiederholung der Lastspiele des Werkzeugs.

Eriksen konnte mit Hilfe der FEM für den Tiefziehprozess zeigen, wie durch die Gestaltung der Werkzeugradien der Verschleiß vermindert werden kann [106]. Er fand den größten Verschleiß am Werkzeugradius bei einem Tangentenwinkel von 10° und von 60° zwischen Werkzeugoberfläche und Ziehringfläche. In einer numerischen Analyse ermittelte er eine optimale Radienform, indem er zwischen den beiden genannten Tangentenwinkeln die Radienform durch zusätzliches Material modifizierte. Die FE-Ergebnisse ließen sich durch den Streifenziehversuch bestätigen (Bild 2.4).

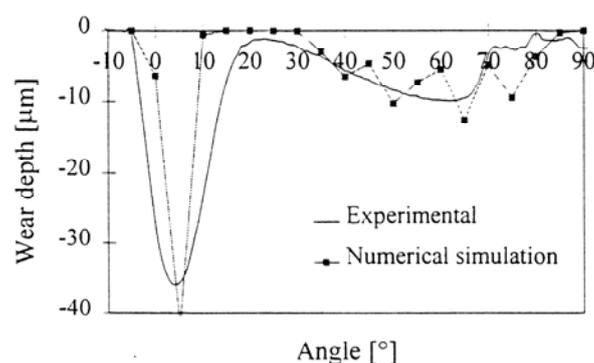


Bild 2.4: Verschleißtiefe an einem Tiefziehwerkzeug mit optimierter Ziehkontur aus Experiment und Finite-Element-Analyse [106].

Monaghan und Brazil [107] modellierten den Zerspanungsprozess einer mit 35 Vol.-% SiC partikelverstärkten Aluminiumlegierung, wobei sie elasto-plastisches Werkstoffverhalten zugrunde legten. Weiterhin berücksichtigten sie ein Stick-Slip-Verhalten in der Scherzone.

Unter dem SEM-Mikroskop konnte bestätigt werden, dass die Clusterbildung von Partikeln einen schädlichen Effekt bezüglich der Fehlerwachstumsrate hat. Es wurde beobachtet, dass die SiC-Partikel unter der Wirkung von Normalkräften hohe Normalspannungen im Kontaktpunkt zwischen der Aluminiummatrix und der Wolframkarbid-Partikel des Zerspanungswerkzeugs bewirken. Darüber hinaus wurde ein Werkzeug, dessen Schneidflächen mit Diamantpartikeln besetzt waren, simuliert. Dabei wurde der Einfluss der Partikelgröße (2 μm und 25 μm) untersucht. Es ergab sich, dass eine grobe Qualität des Diamantwerkzeugs einen höheren Verschleißwiderstand aufweist als eine feine Qualität. Als Ursache wurde in der FEM-Simulation gefunden, dass hierfür das Spannungsfeld, welches von den Partikeln ausgeht, verantwortlich gemacht werden kann.

Hamilton [108] entwickelte einen Satz expliziter Gleichungssysteme, mit denen sich der dreidimensionale Spannungs- und Dehnungszustand unter punktförmiger Gleitbeanspruchung berechnen lässt. Mit Hilfe der Gleichungen ist es möglich, die Spannungs- und Dehnungsverteilung um einen Hertz'schen Kontaktpunkt, wie er z.B. im Gleitverschleiß auftritt, zu ermitteln. Das dabei entstehende Profil zeigt das Spannungsmaximum nicht im Kontaktpunkt, sondern etwas dahinter versetzt an. Dies kommt daher, dass durch den Reibungseffekt vor dem Kontaktpunkt eine erhöhte Druckspannung auftritt, welche die Zugspannung hinter dem Kontaktpunkt verstärkt, sodass nur in dem Fall, bei dem der Reibungskoeffizient $\mu = 0$ ist, das Spannungsmaximum im Kontaktpunkt auftritt (Bild 2.5).

Die zitierten Arbeiten zum Stand der Technik zeigen das große Spektrum an Faktoren auf, die in tribologischen Problemstellungen zu berücksichtigen sind. Materialeigenschaften, Werkstoffpaarung, Umgebungsbedingungen und Beanspruchungsparameter bilden somit ein

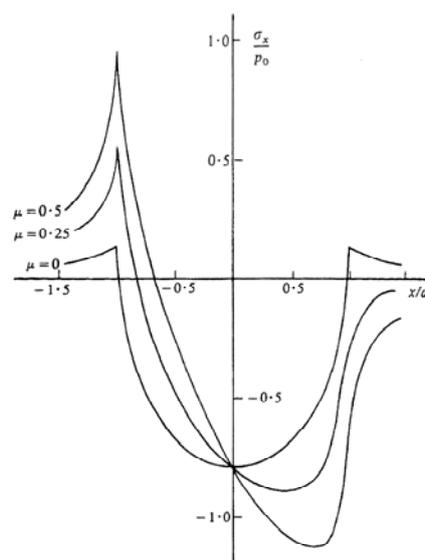


Bild 2.5: Normalspannungsverteilung σ_x in einer ebenen Oberfläche über dem Kontaktradius a einer Kugel für drei verschiedene Reibungskoeffizienten μ (Kontaktpunkt im Ursprung) [108].

komplexes Gesamtsystem, welches bislang nicht in einer geschlossenen Form beschreibbar ist, weshalb eine Charakterisierung für jeden konkreten Fall separat durchgeführt werden muss. Da über das Verschleißverhalten von Polymeren, welche mit nanoskaligen Pulvern verstärkt sind, bisher wenig bekannt ist, soll die vorliegende Arbeit dazu beitragen, über diese Thematik neue Kenntnisse zu gewinnen.

3 Zielsetzung

Aus dem Stand der Technik ging hervor, dass in der Kleinserienfertigung von Tiefziehteilen Kunststoffwerkzeuge eine kostengünstige Alternative gegenüber teuren Stahlwerkzeugen darstellen. Daher besteht an diesen Werkzeugen z.B. in der Prototypenentwicklung von Kraftfahrzeugen ein großer Bedarf. Da Kunststoffe gegenüber dem Werkstoff Stahl ein niedrigeres Festigkeitsprofil aufweisen, gleichzeitig aber einer hohen mechanischen Belastung während des Tiefziehvorgangs standhalten müssen, welche insbesondere eine hohe Verschleißfestigkeit erfordert, war eine geeignete Verstärkung der Kunststoffe erforderlich. Aufgrund von den im Stand der Technik zitierten Arbeiten, bei denen sich im Oberflächenschutz von Kunststoffen nanopartikuläre Systeme bewährt haben, sollten Nanopartikel als Verstärkungsmittel an Bulkmaterialien für Kunststoffwerkzeuge untersucht werden. Die zitierten Arbeiten haben weiterhin gezeigt, dass sich unter den Kunststofftypen die Verwendung von Polyurethan für den Werkzeugbau bewährt hatte. Da kaum vergleichende Untersuchungen zum Einfluss einer tribologischen Beanspruchung in Abhängigkeit von der Wahl des Partikelsystems existierte, warf die aufgezeigte Bedeutung der Partikeloberfläche auf den Verstärkungseffekt die Frage nach der Wahl einer geeigneten Partikelgröße auf. Dieser Verstärkungseffekt sollte dem Material die nötige Festigkeit und einen hohen Oberflächenschutz gegen Verschleiß verleihen. Daraus entwickelte sich die Fragestellung nach einer geeigneten Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften der Oberfläche sowie nach Methoden zur Festigkeitsprüfung.

Für die Untersuchungen wurde als Matrixmaterial ein Polyurethansystem verwendet, welches sich im Werkzeugbau bisher bewährt hatte. Dieses Material ist flexibel in der Einstellung der Materialeigenschaften und verspricht durch seine Netzwerkstruktur zum einen hohe Festigkeiten, zum anderen bietet es sich als Matrixmaterial für Nanopartikel an, da diese innerhalb der Netzwerkstruktur gute Möglichkeiten zur Anbindung finden.

Als Partikelsysteme wurden ZrO_2 -Partikel und Eisenoxid-Partikel untersucht. Dabei wurde zunächst eine Variation der Partikelgrößen und des Feststoffgehaltes durchgeführt. Unter den Zirkonoxiden wurden hierzu 3 Partikelgrößen zwischen 10 und 100 nm untersucht, unter den Eisenoxiden wurden 4 Partikelgrößen zwischen 25 nm und 200 nm·300 nm betrachtet, wobei sich deren Geometrien zum einen in sphärische Partikel und zum anderen in stäbchenförmige Partikel in drei verschiedenen Aspektverhältnissen aufteilten. Darüber hinaus wurde der Einfluss des Füllgrades zwischen 5 und 20 Gew.-% untersucht.

Neben einer Variation der Partikelgröße, des Aspektverhältnisses und des Füllgrades sollte auch der Einfluss des Oberflächenmodifikators untersucht werden. Hierzu wurden an mit

ZrO₂-Partikeln verstärkten Proben 4 und an mit Eisenoxiden verstärkten Proben 5 Oberflächenmodifikatoren variiert.

Aufgrund der Bedeutung einer niedrigen Oberflächenrauheit für tribologische Untersuchungen wurden die Probenoberflächen poliert. Die tribologischen Untersuchungen wurden dann in einem linienförmigen Gleitverschleißversuch (Ball-on-Disk-Test) durchgeführt. Die Auswertung dieser Messungen beinhaltete die Analyse des Reibungskoeffizientenverlaufs. Dies bedeutete die Identifizierung der Verschleißphasen des Running-in, der stationären Verschleißphase und eines eventuellen Wear-out. Hierzu waren diejenigen Kennwerte zu isolieren, welche für die Charakterisierung eines verschleißbeständigen Materials relevant waren. Dazu zählten der Verschleißweg, der Reibungskoeffizient und der Verschleißkoeffizient. Zur Festigkeitscharakterisierung war die Ermittlung von Elastizitätsmodul und von Festigkeitskennwerten erforderlich, wozu Zugversuche unternommen wurden. Um Auskunft über das Zähigkeitsverhalten zu erlangen, wurden Messungen zur Kerbschlagbiegefestigkeit durchgeführt. Schließlich spielt bei einer tribologischen Beanspruchung die Härte eine wichtige Rolle, weshalb die Universalhärte der Materialien gemessen wurde.

Da es sich in einem Tiefziehprozess um eine flächige Reibbeanspruchung handelt, sollten neben den linienförmigen Gleitverschleißversuchen flächenförmige Verschleißversuche unternommen werden. Hierzu wurde ein geeigneter Prüfstand konstruiert und aufgebaut, für den unter Verwendung von Tiefziehblech als Reibpartner gegen das Kompositmaterial die Verschleißbeanspruchung im realen Werkzeug angenähert werden sollte.

Eine Materialauswahl, welche im flächenförmigen Verschleißversuch die besten Ergebnisse erzielt hatte, wurde dazu verwendet, um mit den gewonnenen Kennwerten eine numerische Simulation dieses Versuches mit Hilfe der Methode der finiten Elemente durchzuführen. Damit sollten weitere Informationen über das Werkstoffverhalten, wie z.B. der Spannungsverteilung, während der Verschleißbeanspruchung erschlossen werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Probenherstellung

Die Herstellung nanopartikelverstärkter Polyurethane setzt voraus, dass es zwischen den Nanopartikeln und der umgebenden polymeren Matrix zu einer kovalenten Anbindung kommt. Um eine solche Anbindung zu erreichen, müssen die Nanopartikel mit einem Oberflächenmodifikator modifiziert werden. Dadurch erlangen die Partikel zahlreiche freie OH-Gruppen auf ihrer Oberfläche, an welche die Polymerketten anbinden können. Gleichzeitig wird durch den Oberflächenmodifikator eine elektrostatische Abschirmung der Partikel untereinander erzielt, wodurch eine Agglomeration der Partikel vermieden wird.

Als Oberflächenmodifikator wurde Trioxadecansäure gewählt, da sich dieser für diesen Zweck an nanoskaligen Pulvern wie dem ZrO_2 bereits für die Schaffung einer Kompatibilität zwischen Partikeln und Matrix bei wässrigen und alkoholischen Systemen bewährt hatte. Die Oberflächenmodifizierung erfolgte in einem Polyol. Als Polyol wurde ein Gemisch aus zwei im Verhältnis 1:1 gemischten Polypropylenglykol-Polyether-Polyolen mit den Bezeichnungen K30 und K55 (beide als Baygal[®] bezeichnet) der Fa. Bayer verwendet. K30 besitzt eine hohe Wärmeformbeständigkeit, hat einen mittleren OH-Gehalt von 16,7 % und eine Viskosität von 1800 mPas. K55 ist zäh-hart und zeichnet sich durch einen mittleren OH-Gehalt von 11,7 % und einer Viskosität von 600 mPas aus. Durch die Erzielung eines guten Dispergierzustandes soll durch die Oberflächenmodifizierung ein homogenes Partikel / Polymernetzwerk geschaffen werden. Als mechanische Dispergieraggregate wurden zur Oberflächenmodifizierung ein Dreiwalzenstuhl, eine Mörsermühle, ein Knetter und eine Rührwerkskugelmühle eingesetzt.

Das resultierende nanopartikelhaltige Polyol, die sogenannte „Masterbatch“, ist eine Suspension, welche sich problemlos durch zusätzliches Polyol in jedem beliebigen Verhältnis verdünnen lässt. Diese Paste wurde an die Fa. Bayer verschickt, wo die Herstellung der nanopartikelverstärkten Polyurethan-Komposite erfolgte. Zur Vernetzung der Baygal[®]-Suspension K30 / K55 wurde das Standard-Isocyanat K88 auf Basis MDI der Fa. Bayer (Baymidur[®]) im Verhältnis K30 / K55 : K88 = 1:1,25 verwendet. Das Baymidur[®] K88 besitzt einen mittleren OH-Gehalt von 31,5 % und eine mittlere Viskosität bei 25°C von 90 mPas. (Angaben zu Baygal[®] und Baymidur[®]-Isocyanat K88 siehe [109]).

Das von der Fa. Bayer hergestellte Kompositmaterial sowie das ungefüllte Polyurethanmaterial wurde in Form eines Materialblocks an das Institut für Neue Materialien zurückgeschickt, wo es in der mechanischen Werkstatt durch spanende Bearbeitung in die geforderten Pro-

bengeometrien (näheres zu den Geometrien in den folgenden Abschnitten 4.4 - 4.7) gedreht bzw. gefräst wurde.

4.2 Probenpräparation

Die für die Verschleißversuche vorgesehenen Proben (siehe Abschnitt 4.4.1 und 4.4.2) wurden auf einem halbautomatischen Schleif- und Poliergerät RotoPol-31 der Fa. Struers geschliffen und poliert. Das Schleifen erfolgte zunächst mit einem Schleifpapier mit der Körnung 500, anschließend mit einem Papier der Körnung 1000. Zur weiteren Oberflächenbearbeitung wurde eine Diamantscheibe mit der Körnung von 40 μm bei einer Drehzahl von 300 Umdrehungen pro Minuten eingesetzt, wobei der Drehsinn der Diamantscheibe und der Probenrotation im Gegenlauf erfolgte. Dieser Bearbeitung folgte eine Diamantscheibe mit 6 μm Körnung bei ebenfalls 300 Umdrehungen pro Minute im gleichläufigen Drehsinn von Diamantscheibe und Probenrotation. Das Polieren der Proben erfolgte auf einer Diamantscheibe mit 3 μm Körnung unter Zugabe einer Suspension von 3 μm großen Diamanten. Diamantscheibe und Probenrotation liefen dabei im Gleichlauf, die Drehzahl betrug 150 Umdrehungen pro Minute.

4.3 Messung der Rauheit

Die Rauheit der Proben wurde an einem Profilometer Tencor P10 der Fa. KLA Tencor gemessen. Der Tastkörper (Stylus) wurde zur Abtastung der Proben mit einer Normallast von 0,15 N belastet. Die Abtastung erfolgte in 10 Scans von je 1 mm Länge und einer Abtastgeschwindigkeit von 0,1 mm/s, wobei die Abtastrate 50 Hz betrug. Die Höhenauflösung zur Erfassung des Oberflächenprofils betrug 5 nm.

4.4 Messung des Verschleißes

4.4.1 Linienförmiger Verschleiß

Der linienförmige Verschleißversuch wurde an einem Tribometer der Fa. CSEM durchgeführt. Hierbei handelt es sich um einen so genannten Kugel-Scheibe-Test (Ball-on-Disk-Test), bei dem auf einem kreisförmigen, rotierenden Probenkörper (Radius 15 mm) eine fest eingespannte Stahlkugel aus 100Cr6 (Radius: 2 mm) unter einer Normallast von $F_n = 5 \text{ N}$ reibt. Der Reibradius für die Stahlkugel betrug 8 mm. Die Versuchsdauer wurde auf 10.000 Zyklen eingestellt. Die Parameter wurden in Anlehnung an die Norm DIN 50 324 zur Prüfung von Reibung und Verschleiß übernommen.

Im Versuch wurde der Verlauf der Reibkraft F_r gemessen, woraus sich eine Grafik des Reibungskoeffizienten $\mu = F_r / F_n$ über der Versuchszeit erstellen ließ.

Im Anschluss an die Ball-on-Disk-Tests erfolgte eine profilometrische Vermessung der Verschleißspur. Die Vermessung erfolgte auf einem Gerät P10 der Fa. KLA Tencor. Zur Abtastung wurde ein Stylus verwendet, welcher mit einer Normalst von 0,15 N belastet wurde. Bei einer Abtastrate von 50 Hz betrug die Scangeschwindigkeit 0,1 mm/s, die Scanlänge betrug 2 mm und die Höhengauflösung betrug 5 nm. Es wurden je Probe 3-4 Messungen durchgeführt, bei denen die Verschleißtiefe t sowie die Verschleißbreite b gemessen wurden.

Wie in der Literatur beschrieben, teilt sich der Reibweg im Verschleißversuch in drei Phasen auf: Phase I ist der sogenannte Run-in oder Einlaufweg, bei dem bestehende Rauheitshügel geglättet werden. Darauf folgt in der Phase II die stationäre Phase (Steady-State), in der eine konstante Verschleißzunahme auftritt. In Phase III ist die zweite stationäre Phase zu beobachten, in der ein erhöhter Verschleiß auftritt. Diese Verschleißphasen sind in Bild 4.1 (S.34) für zwei typische Reibkurven schematisch dargestellt, die in den Versuchen zu beobachten waren.

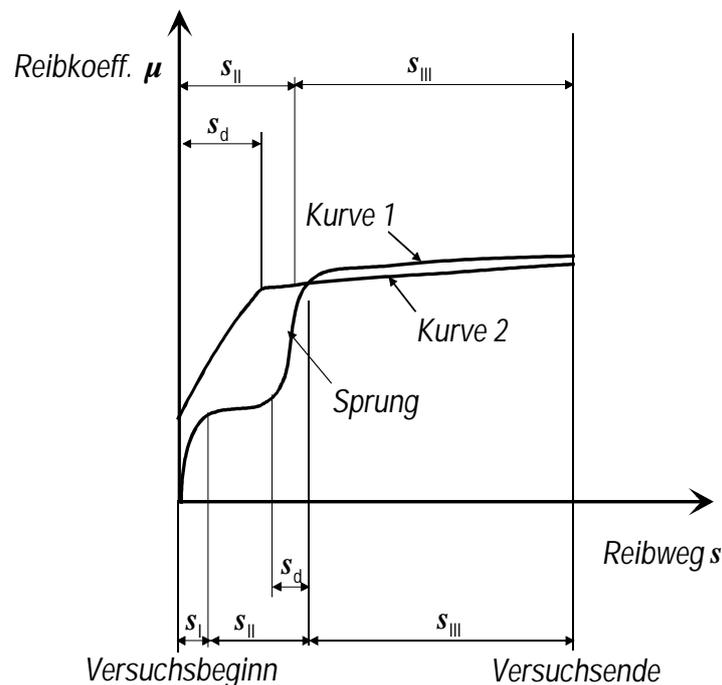


Bild 4.1: Zwei exemplarische Gleitverschleißkurven zur Erläuterung der verwendeten Begriffe.

Kurve 1 in Bild 4.1 zeigt zu Beginn des Versuchs einen Einlaufweg s_I , dem die erste stationäre Phase, die Phase II mit dem Verschleißweg s_{II} , folgt, bei der ein konstanter Verschleiß auftritt. Es kommt daraufhin zu einem Anstieg des Reibungskoeffizienten, da durch Ermüdung der Oberfläche diese die wiederholte Beanspruchung des Reibprozesses der rotierenden Probe nicht länger erträgt. Dies führt zu einer Entstehung von Abriebspartikeln, wodurch sich die Verschleißspur vergrößert und die Rauheit zunimmt. Der Anstieg des Reibungskoeff-

fizienten bildet eine Übergangsphase zwischen der Phase II und der nachfolgenden Phase III. Ihr Verschleißweg ist mit s_D bezeichnet. Der Wert von dem Weg s_D wurde in der Auswertung dem Wert s_{II} zugeordnet. Mit dem Abschluß des Anstiegs des Reibungskoeffizienten beginnt die Phase III mit dem Verschleißweg s_{III} , in der ein oszillatorisches Verhalten des Reibungskoeffizienten μ zu beobachten ist, wodurch es zu einer höheren Verschleißrate als in der ersten Steady-State-Phase (Phase II) kommt. Während der Phase III kann das Niveau des Reibungskoeffizienten über dem Verschleißweg leicht zunehmen.

Ebenfalls in Bild 4.1 zu sehen ist die Kurvenform 2, bei der sich zu Versuchsbeginn ein steiler Anstieg des Reibwerts $\mu = F_r / F_n$ zeigt, welcher gleichfalls mit s_d bezeichnet wird. Nachfolgend kommt es bis zur Materialermüdung zu einer ersten stationären Phase, welche zusammen mit dem Weg s_d den Verschleißweg s_{II} bildet. Der Phase II folgt die zweite stationäre Phase mit dem Verschleißweg s_{III} . Dabei kommt es zu einem oszillatorischen Verlauf in μ , wobei sich das Niveau des Reibungskoeffizienten gegenüber der ersten stationären Phase nicht oder nur sehr wenig ändert. Auch hier kann es in der Phase III zu einer geringfügigen Zunahme des Reibungskoeffizientenniveaus kommen.

Im Versuchsteil 1 (Kap.4.2.1.3) wurden die präparierten Proben von Versuchsbeginn an mit der gesamten Normallast belastet. Im Versuchsteil 2 (Kap.4.2.1.4, Kap.4.3.1.4) wurde dagegen zunächst eine geringe Vorlast als Normallast aufgebracht, wodurch ein verbessertes Run-in-Verhalten und damit verbesserte Verschleißigenschaften erzielt werden sollten, bevor der Versuch unter den Bedingungen wie im Versuchsteil 1 fortgeführt wurde.

Zur Bewertung des Verschleißverhaltens wurden folgende Kennwerte festgelegt, die aus der Kurve des Reibungskoeffizienten über dem Gleitweg aus den Gleitverschleißtests ermittelt wurden:

- Reibungskoeffizient $\mu = F_r / F_n$ als Verhältnis aus der Reibkraft F_r zur Normalkraft F_n
- Reibweg s_{II} aus der Phase II mit einem „glatten“ Verlauf des Reibungskoeffizienten μ vor dem Versagen
- Verschleißkoeffizient $k_s = \frac{W_v}{F_n \cdot s}$: er ist ein Maß für das Verschleißvolumen W_v , bezogen auf die Normalkraft F_n und den Gleitweg s .

Eine Charakterisierung des Verschleißverhaltens mittels des Verschleißkoeffizienten $k_s = \frac{W_v}{F_n \cdot s}$ erfordert zunächst die Kenntnis über das entstandene Verschleißvolumen W_v . Das Verschleißvolumen errechnete sich nach $W_v = A_v \cdot 2 \cdot \pi \cdot r$, wobei r der Verschleißradius der Probe ist. Das Verschleißprofil A_v wurde als Parabel angenähert, die aus Verschleißbreite b und

Verschleißtiefe t bestimmt wurde und aus der das bestimmte Integral $\frac{1}{3}bt$ von $-b/2$ bis $+b/2$ ermittelt wurde.

Anhand der oben beschriebenen Einteilung der Verschleißkurve in die Phase I (Einlaufphase), Phase II (1.Steady-State-Phase) und Phase III (2.Steady-State-Phase mit erhöhtem Verschleiß) sowie dem am Ende des Versuchs ermittelten Verschleißvolumen wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem sich die Verschleißrate während der Phase II und der Phase III ermitteln lässt. Betrachtet sei hierzu die Kurve I in Bild 4.1 auf S.34. Ausgangspunkt der Überlegungen ist der Verschleißkoeffizient k_s , welcher sich aus dem Verschleißvolumen W_v , bezogen auf den Verschleißweg s und die angewandte Normalkraft F_n ermittelt. Verwendet man für s den gesamten Verschleißweg s_{ges} , so wird der erhaltene Wert für $k_s = k_{s,ges}$ eine unterschiedliche Verschleißrate der Phase II und III nicht wiedergeben können. Bezieht man dagegen das am Versuchsende gemessene Verschleißvolumen $W_v = W_{v,ges}$ nur auf den Weg s_{III} aus der Phase III, so wird der daraus resultierende Verschleißkoeffizient $k_{s,III}$ ebenfalls nicht korrekt sein, da der Verschleiß aus der ersten Steady-State-Phase nicht berücksichtigt wurde.

Daher ist an der Stelle des Übergangs von der ersten Steady-State-Phase in den erhöhten Verschleiß das Verschleißvolumen $W_{v,II}$ zu bestimmen. Wie in Bild 4.2 dargestellt, wurde hierzu zunächst die Ordinate W'_v der Verbindungslinie zwischen dem Nullpunkt und $W_{v,ges}$ über dem Weg s_{ges} für den Wegabschnitt s_{II} gebildet, indem nach dem Strahlensatz die Ordinatenabschnitte und Abszissenabschnitte ins Verhältnis und gleichgesetzt wurden. Somit erhält man für die gesuchte Ordinate auf der Geraden die Beziehung

$$W'_v = W_{v,ges} \cdot s_{II} / s_{ges} \quad (1)$$

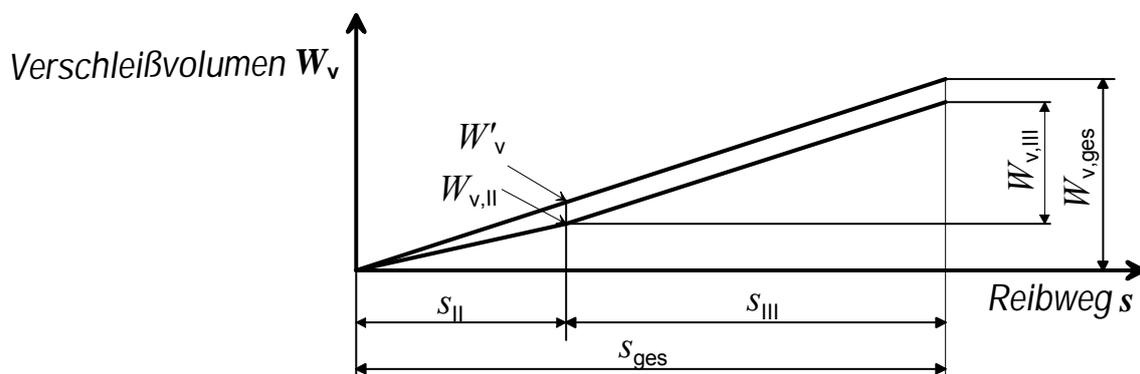


Bild 4.2: Skizze zur Aufteilung der Verschleißwege s_{II} und s_{III} und der daraus entstehenden Verschleißvolumina W_v während der stationären Phase II und der Phase III des erhöhten Verschleißes.

Ebenso erhält man, dass die Verschleißvolumina $W_{v,III}$ zu $W_{v,ges}$ in demselben Verhältnis stehen wie die dazugehörigen Verschleißwege s_{III} und s_{ges} . Um nun einen angenäherten Wert

für $W_{v,II}$ bestimmen zu können, wurde nun angenommen, dass sich die Werte für $W_{v,II}$ zu W_v' so verhalten wie $W_{v,III}$ zu $W_{v,ges}$. Somit folgte die Beziehung

$$W_{v,II} = W_v' \cdot s_{III} / s_{ges} \quad (2)$$

Andererseits ist näherungsweise zu schreiben

$$W_{v,III} \cong W_{v,ges} - W_{v,II} \quad (3)$$

Mit Hilfe der so ermittelten Näherungswerte für die Verschleißvolumina $W_{v,II}$ und $W_{v,III}$ konnten die dazugehörigen Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ und $k_{s,III}$ berechnet werden:

$$k_s = \frac{W_v}{F_n \cdot s} \quad (4)$$

Aus der Summe von $k_{s,II} \cdot s_{II}$ und $k_{s,III} \cdot s_{III}$, bezogen auf den gesamten Verschleißweg s_{ges} konnte dann ein angenäherter Verschleißkoeffizient

$$k_{s,a} = \frac{\sum_{i=II}^{III} k_{s,i} \cdot s_i}{\sum_{i=II}^{III} s_i} \quad (5)$$

für den Gesamtverschleiß bestimmt werden, der den Verschleißkoeffizienten der Proben am Ende des Versuches charakterisierte. Durch die Unterscheidung eines unterschiedlichen Verschleißverhaltens in den Phasen II und III stellt der Ausdruck für $k_{s,a}$ einen Kennwert mit höherem Informationsgehalt als $k_{s,ges}$ dar.

Wie bei der Kurve 1 (Bild 4.1) tritt auch bei Kurve 2 eine Anstiegsphase s_d auf, welcher eine stationäre Phase folgt. Zur Anwendung dieses Ansatzes wurde im Falle der Kurvenform I der Verschleißweg der Anstiegsphase des Reibungskoeffizienten, s_d , in den Weg der ersten stationären Phase (Phase II) eingerechnet werden.

Im Falle der Kurvenform II konnten anhand der Veränderung der Streubreite in der Oszillationsbewegung des Reibungskoeffizienten verschiedene Verschleißbereiche unterschieden werden. Ebenso konnten auch auffällige Peaks zur Unterteilung von Verschleißbereichen der Phase II und III in der Reibungskoeffizientenkurve herangezogen werden. Da jedoch der Verschleiß in der zweiten stationären Phase an der bereits geschädigten Probe erfolgt, d.h., über die Ermüdungsgrenze der Oberfläche hinaus, soll sich die Auswertung der Versuche dieser Arbeit auf den Koeffizienten $k_{s,II}$ der Phase II konzentrieren.

Mit dieser Unterteilung der Reibungskoeffizientenkurve war es möglich, den bilinearen Ansatz zur Bestimmung des Verschleißkoeffizienten $k_{s,a}$ für beide Kurvenformen anzuwenden.

4.4.2 Flächenförmiger Verschleiß

Zur vergleichenden Messung des flächenförmigen Verschleißes gegenüber dem linienförmigen Verschleiß wurde eine Prüfapparatur konstruiert, welche in Bild 4.3 zu sehen ist.

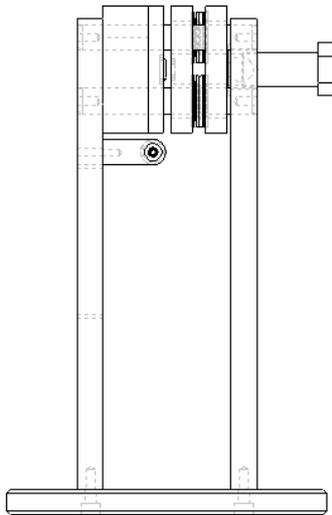


Bild 4.3: Verwendete Prüfapparatur zur Durchführung der Flächenverschleißversuche.

In dieser Apparatur wurden zwei Backen, die die Proben tragen, von 4 Tellerfedersäulen mit einer Schraube gegeneinander gepresst. Jede Federsäule war aus je 4 wechelsinnig aneinander gereihten Einzeltellerfedern nach DIN 2093 mit einem Außendurchmesser von 40 mm aufgebaut. Da die Anpresskraft über eine Abstandsmessung zwischen den Klemmbacken eingestellt werden musste, wurde zunächst die Federkennlinie $F(s)$ der Federsäule nach

$$F(s) = \frac{4 \cdot E}{1 - \nu^2} \cdot \frac{t^4}{K_1 \cdot D_e^2} \cdot K_4^2 \cdot \frac{s}{t} \cdot \left[K_4^2 \cdot \left(\frac{h_0}{t} - \frac{s}{t} \right) \cdot \left(\frac{h_0}{t} - \frac{s}{2t} \right) + 1 \right] \quad [110] \quad (6)$$

ermittelt. Hierin bedeuten E den Elastizitätsmodul und ν die Querkontraktionszahl. t und s sind auf einzelne Tellerfedern bezogen, wobei t die Dicke und s der Federweg des Einzeltellers sind. D_e ist der Außendurchmesser der Tellerfeder. Die Kennwerte K_1 und K_4 sind durch folgende Formeln bestimmt:

$$K_1 = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\left(\frac{\delta - 1}{\delta} \right)^2}{\frac{\delta + 1}{\delta - 1} - \frac{2}{\ln \delta}}$$

$$K_4 = \sqrt{-\frac{C_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{C_1}{2}\right)^2 + C_2}}$$

wobei $\delta = D_e / D_i$ das Verhältnis aus Außendurchmesser D_e zu Innendurchmesser D_i der Tellerfeder ist. K_4 wird durch einen komplizierten Ausdruck mit zahlreichen Parametern beschrieben. Da die verwendeten Tellerfedern jedoch keine Auflageflächen besitzen, vereinfacht sich diese Größe zu $K_4=1$ [110].

Die Gültigkeit der Formel für die Federkennlinie wurde in einem Druckversuch auf einer Universalprüfmaschine Zwick 1476 bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min überprüft und erbrachte eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die Apparatur wurde in einer Universalprüfmaschine Zwick 1476 mit einer 100 kN-Kraftmessdose eingebaut. Im Versuch wurde ein Tiefziehblech der Breite 30 mm von beiden Seiten mit je einem Probenkörper aus demselben Material der Maße 13·50·4 mm³ mit einer Andruckkraft von 3900 N geklemmt, welches dann mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min vertikal nach oben abgezogen wurde. Der daraus resultierende Anpressdruck von 10 MPa wurde gewählt, da dabei der Blechstreifen unterhalb seiner Fließgrenze belastet wurde, sodass keine plastischen Verformungen auftraten, die sich in einer Veränderung des tatsächlichen Verschleißwegs der PU-Proben widerspiegeln würden. Die dabei verwendeten Abziehwegen betragen 480 mm. Während des Versuchs wurden die Kraft- und Wegwerte kontinuierlich aufgenommen. Durch die Verwendung von zwei gleichen Probekörpern wurde ermöglicht, den Reibungskoeffizienten des Materials durch Bildung des Verhältnisses aus Zugkraft am Blech zur Anpresskraft zu ermitteln. Da beide Materialien gleichartig verschleifen, konnte die Mittelebene des Bleches als Symmetrieebene angenommen werden. Dann wirkt auf eine Blechhälfte nur die halbe Zugkraft, sodass sich der Reibungskoeffizient aus $\mu = \frac{F_r}{2F_n}$ ermitteln lässt.

Die Probenpräparation erfolgte an einem halbautomatischen Schleif- und Poliergerät der Fa. Struers Rotopol-31. In drei Stufen wurden die Probenoberflächen auf eine Rauheit R_a von ca. 0,01–0,005 µm poliert. Der Blechstreifen wurde mit Ethanol von seiner Beölung gereinigt und an seinen Längskanten mit Schmirgelpapier entgratet, damit diese an den Rändern des Verschleißprofils keine das Messergebnis verfälschenden Verschleißtiefen erzeugten, die auf eine zu hohe Verschleißtiefe schließen ließen.

Im Versuch wurden keine Lubrikationsmittel zwischen Blechstreifen und polymerer Probe verwendet. Die Prüfung eines Materials unterteilte sich in drei Abschnitte mit einem jeweiligen Verschleißweg von 160 mm. Nach jedem Abschnitt wurden die Proben ausgebaut und unter dem Profilometer vermessen. Dabei wurden an jeder Probe je zwei Scans aufgenom-

men. Für jeden Scan wurden Rauheitswerte und Profiltiefen an der verschlissenen Probe sowie Rauheitswerte an der unverschlissenen Probe ermittelt. Insbesondere wurden diese Kennwerte für das Verschleißprofil jeweils an den Rändern des Profils sowie in der Profilmittte gemessen.

Nach der profilometrischen Messung wurden die Proben wieder in ihrer anfänglichen Lage in die Prüfapparatur eingebaut und der Versuch für weitere 160 mm fortgesetzt, wonach sich die Vermessung des neu entstandenen Verschleißprofils in gleicher Weise wiederholte. Der maximale Verschleißweg betrug 480 mm.

4.5 Messung der Universalhärte

Die Messung der Universalhärte erfolgte auf einem Gerät Fisherscope H100 der Fa. Helmut Fischer GmbH.

Das Messverfahren ist nach DIN 50 359-1 [111] genormt. Je Probe wurden 20 Messungen bei einer Prüfkraft von 1000 mN durchgeführt, die anschließend statistisch ausgewertet wurden.

Der Prüfkörper ist eine Diamantpyramide mit einem Spitzenwinkel von 136° . Die Kraftaufbringung dauerte 30 s und erfolgte in 300 Schritten, wobei für jeden Schritt ein Wertepaar aus Kraft und Eindringtiefe aufgenommen wird. Die Universalhärte HU berechnet sich nach

$$HU = F_{\max} / 26,43 \cdot h_{\max}^2$$

wobei h_{\max} die maximale Eindringtiefe bei der Endlast F_{\max} ist. Durch eine Tangentenanlegung an die anfängliche Entlastungskurve erhält man den reduzierten Elastizitätsmodul

$$E_{\text{red}} = \frac{E}{(1-\nu^2)}$$

4.6 Zugversuch

Es wurden einachsige Zugversuche an Proben nach DIN 53 455 [112] auf einer Universalprüfmaschine Zwick 1446 mit einer 10 kN-Kraftmessdose durchgeführt. Als Probenform wurde der in der Norm enthaltene Probekörper Nr.3 verwendet. Die Abmessungen der Probe besaßen eine Länge von 130 mm, eine Dicke von 3 mm und eine Breite von 8,6 mm. Aufgrund der Abmessungen des Rohmaterials musste von den in der Norm angegebenen Maßen abgewichen werden, welche eine Probenlänge von 150 mm vorgibt. Eine proportionale Skalierung der Maße, wie sie durchgeführt wurde, ist jedoch nach der Norm zulässig.

Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min. Je Materialtyp wurden mindestens 5 Proben geprüft, deren Kennwerte anschließend arithme-

tisch gemittelt wurden. Zur Auswertung wurden die Reißfestigkeit σ_R und die Reißdehnung ε_R sowie der Elastizitätsmodul E_z ermittelt.

4.7 Kerbschlagbiegeversuch

Zur Ermittlung des Materialverhaltens bei Schlagbiegebeanspruchung und zur Beurteilung der Sprödheit oder Zähigkeit wurde der Kerbschlagbiegeversuch nach DIN 53 453 [113] (Charpytest) durchgeführt. Hierbei wurde als Probekörper der Norm-Kleinstab mit einer Länge von $l = 50$ mm, einer Breite von $b = 6$ mm und einer Höhe von $h = 4$ mm verwendet. Die Probe wurde über ihre Breite auf einer Längsseite mittig gekerbt, wobei die Kerbtiefe 3,3 mm bzw. die Reststegbreite $h_k = 2,7$ mm und die Kerbbreite 0,8 mm betragen. Die Versuche wurden auf einem Pendelschlagwerk Resil 5.5 der Fa. CEAST bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierzu wurde die Probe gegen zwei Widerlager in das Gerät eingelegt, worauf auf diese ein Pendelhammer mit einem Arbeitsvermögen von $A_N = 0,5$ J aus einem Winkel von 150° auf die nichtgekerbte Seite der Probe fallengelassen wurde.

Je Material wurden 5-6 Proben geprüft und dabei die Verlustenergie A_k und die Kerbschlagzähigkeit $a_k = \frac{A_k}{b \cdot h_k}$ ermittelt und diese für jedes Material arithmetisch gemittelt.

4.8 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Aufnahme der Mikrotomschnitte für die transmissionselektronenmikroskopischen Bilder wurde ein Gerät der Fa. Reichert-Jung (Wien) des Typs Ultracut E verwendet. Die Dicke der Mikrotomschnitte betrug 80 nm.

Als Transmissionselektronenmikroskop wurde ein Gerät JEM2001 der Fa. JEOL verwendet. Die Mikrotomschnitte wurden mit einem Elektronenstrahl bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV beschossen, wobei die Probe von den Elektronen durchstrahlt wurde. Der durch kristalline Strukturen in der Probe gebeugte Elektronenstrahl wurde durch ein Linsensystem auf einen fluoreszierenden Bildschirm projiziert und das entstehende Bild wurde von einer CCD-Kamera aufgenommen.

4.9 Rasterelektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Bilder wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM-6400-F der Fa. JEOL aufgenommen.

Die Proben wurden mit Gold bedampft, um eine leitfähige Oberfläche zu schaffen. Die Beschleunigungsspannung des REM betrug 10 keV. Um die Verschleißspur erfassen zu können wurde die Vergrößerung auf den Faktor 100 eingestellt.

4.10 Theoretische Grundlagen zur Methode der finiten Elemente

In naturwissenschaftlich-technischen Aufgabenstellungen, z.B. bei Festigkeits-, Wärmeleitungs- oder Strömungsproblemen, sind die Zusammenhänge häufig durch Differentialgleichungen beschrieben, welche in vielen Fällen nur sehr aufwändig oder gar nicht lösbar sind. Für solche Probleme bieten sich numerische Verfahren an, wozu die Differentialgleichungen in Matrizenform umgewandelt werden müssen. Dies geschieht anhand von 6 Verschiebungs-Verzerrungsgleichungen, 6 Verzerrungs-Spannungsgleichungen (Materialgesetz) und 3 Gleichgewichtsbeziehungen, welche den Kräftezustand berücksichtigen. Bringt man diese 15 Gleichungen in Vektor- und Matrizenform, können die Differentialgleichungen in Matrizenform überführt werden. Dies führt zur Anwendung der Methode der finiten Elemente [114].

Ziel der Finiten-Elemente-Methode ist es, durch eine Diskretisierung eines Bauteils eine genauere Kenntnis über die Verteilung von beispielsweise Spannungen σ und Dehnungen ε infolge einer äußeren Belastung zu gewinnen als es durch eine Betrachtung von äußeren Kräften, die auf globale Querschnittsflächen bezogen werden, möglich ist. Die Diskretisierung erfolgt durch eine Zerlegung des Bauteils in kleine Elemente, die mittels ihrer Eckpunkte, den Knoten, miteinander verbunden sind. Jedem Element werden bestimmte Werkstoffeigenschaften zugewiesen, die ihr Verformungsverhalten bestimmen. An den Knoten werden die dort auftretenden Kräfte \vec{f} und Verschiebungen \vec{u} ermittelt und über Formfunktionen g die Verteilungen innerhalb des Elements berechnet. Durch die Verbindung der Elemente an ihren Knoten können die so bestimmten Kräfte und Verschiebungen des einen Elements an das angrenzende Element weitergegeben werden, bei dem sich die Berechnungsprozedur wiederholt. Hierzu stehen eine Vielzahl an Werkstoffmodellen und Elementtypen zur Verfügung, die zum einen ein angepasstes Werkstoffverhalten erlauben, zum anderen die Diskretisierung für unterschiedlichste Strukturprobleme und Randbedingungen ermöglichen.

VARIATIONSPRINZIP UND MATRIZENVERSCHIEBUNGSMETHODE

Die folgenden Ausführungen sind [103] entnommen und sollen die Entwicklung zur Aufstellung des finiten Gleichungssystems nach dem Variationsprinzip aufzeigen. Daneben existieren weitere Verfahren zur Aufstellung der Matrizengleichung, wie z.B. der Ansatz von Galerkin, worauf hier aber nicht eingegangen wird. Nicht enthalten ist in dieser Darstellung, wie das betrachtete System zunächst als Differentialgleichung beschrieben werden kann, da dieser Schritt von Fall zu Fall sehr verschieden ausfallen kann. In diese Differentialgleichung sind weiterhin die Randbedingungen einzubinden. Für eine effiziente, rechnergestützte Lösung ist das Gleichungssystem in Matrizenform umzuschreiben. Eine detaillierte Beschreibung des gesamten Rechenverfahrens ist z.B. in [115] gegeben.

Gegenüber der Differentiation von Funktionen, bei der die Änderung der Funktion mit dem Argument x ermittelt wird, wird bei der Variation die Funktion variiert. Handelt es sich bei der Differentiation um eine tatsächliche Änderung der Funktion y , so geht es bei der Variation um eine gedachte, virtuelle, Änderung des Funktionals δy . Ziel der Variation ist es, einen möglichen Abstand zu minimieren bzw. eine Lösung für das Funktional $\delta y = 0$ zu finden. Hieraus leitet sich der Begriff „virtuelle Arbeit“ ab, da es sich dabei um eine gedachte, aber kinematisch mögliche Arbeit handelt, wie sie wahrscheinlich auch eintreten wird. Bei der Anwendung des Prinzips der virtuellen Arbeit (P.V.A.) ist Gleichgewicht gefordert zwischen der äußeren virtuellen Arbeit δW_a , welche durch die virtuellen Verschiebungen der äußeren Kräfte (punktförmige Kräfte \vec{f} , verteilte Lasten \vec{q} und Volumenkräfte \vec{p}) hervorgerufen wird, und der inneren virtuellen Arbeit δW_i , beschrieben durch innere Spannungen mit ihren virtuellen Verzerrungen, die sich wiederum von den virtuellen Verschiebungen ableiten. Man erhält somit die beiden Gleichungen:

$$\delta W_i = \int_V \delta \vec{\varepsilon}^T \vec{\sigma} dV$$

$$\delta W_a = \delta \vec{u}^T \vec{f} + \int_V \delta \vec{u}^T \vec{p} dV + \int_O \delta \vec{u}^T \vec{q} dO$$

welche gleich zu setzen sind. Da die Verzerrungen ε von den Änderungen der Verschiebungen gegenüber den Koordinatenachsen herrühren, lässt sich der Verzerrungsvektor $\vec{\varepsilon}$ mit Hilfe der Differentialoperatorenmatrix \underline{D} und dem Verschiebungsvektor \vec{u} ausdrücken:

$$\vec{\varepsilon} = \underline{D}\vec{u}$$

bzw. nach Transponierung und Variation

$$\delta \vec{\varepsilon}^T = \delta \vec{u}^T \underline{D}^T .$$

Mit der Elastizitätsmatrix erhält man für die Spannung hiermit:

$$\vec{\sigma} = \underline{E}\vec{\varepsilon} = \underline{E}\underline{D}\vec{u} .$$

Eingesetzt in die innere virtuelle Arbeit folgt:

$$\int_V \delta \vec{u}^T \underline{D}^T \underline{E}\underline{D}\vec{u} dV = \delta \vec{u}^T \vec{f} + \int_V \delta \vec{u}^T \vec{p} dV + \int_O \delta \vec{u}^T \vec{q} dO .$$

Dieser Ausdruck gilt exakt, wenn für \vec{u} die tatsächlichen Verschiebungen verwendet werden. Da diese jedoch unbekannt sind, werden an dieser Stelle Ansatzfunktionen eingeführt, die eine Annäherung des tatsächlichen Verhaltens beschreiben. Diese Ansatzfunktionen können mehrgliedrige Polynomansätze oder trigonometrische Funktionen sein. Der Verschiebungsvektor \vec{u} lässt sich somit schreiben als:

$$\vec{u} = \underline{G}\vec{d},$$

wobei \underline{G} die Ansatzfunktionsmatrix und \vec{d} die Knotenverschiebungen bedeuten.

Nach Bildung der Variation von $\delta\vec{u}$ mit $\delta\vec{d}$ erhält man hierzu

$$\delta\vec{u}^T = \delta\vec{d}^T \underline{G}^T$$

\vec{u} und $\delta\vec{u}$ werden in die innere und äußere Arbeit eingesetzt:

$$\int_V \delta\vec{d}^T \underline{G}^T \underline{D}^T \underline{E} \underline{D} \underline{G} \vec{d} dV = \delta\vec{d}^T \underline{G}^T \vec{f} + \int_V \delta\vec{d}^T \underline{G}^T \vec{p} dV + \int_O \delta\vec{d}^T \underline{G}^T \vec{q} dO$$

Da dies für alle Variationen von $\delta\vec{d}$ gelten muss, muss $\delta\vec{d}$ aus dem Ausdruck verschwinden. Durch weitere Vereinfachung erhält man:

$$\int_V (\underline{D}\underline{G})^T \underline{E} \underline{D} \underline{G} \vec{d} dV = \underline{G}^T \vec{f} + \int_V \underline{G}^T \vec{p} dV + \int_O \underline{G}^T \vec{q} dO$$

Hierin bildet das linke Integral die Steifigkeitsmatrix \underline{k} , welche die Federsteifigkeit des Materials charakterisiert und die rechte Seite den Vektor der äußeren Lasten, $\vec{\hat{p}}$. Somit erhält man die gesuchte finite Gleichung:

$$\underline{k}\vec{d} = \vec{\hat{p}}$$

Diese Gleichung gilt in dieser Form zunächst für ein Element. Die Steifigkeitsmatrix \underline{k} beschreibt die Elementsteifigkeit, der Vektor \vec{d} enthält die unbekanntenen Verschiebungen. Mit Hilfe einer Booleschen Zuordnungsmatrix lässt sich nun für das Gesamtsystem ein Zusammenbau durchführen. In diese sind für die einzelnen Knoten die jeweiligen Randbedingungen vorgebar. Mittels der Matrizenverschiebungsmethode, bei dessen Auswahl eventuelle Nichtlinearitäten des Gleichungssystems zu beachten sind, lässt sich dann das Gesamtsystem $\underline{K}\vec{U} = \vec{P}$ lösen, indem der Verschiebungsvektor \vec{U} bestimmt wird.

Die Methode der finiten Elemente wurde dazu verwendet, um den Flächenverschleißversuch nachzubilden. Durch die Diskretisierung der Probe während des Verschleißvorgangs konnte so Aufschluß über das lokale Verformungsverhalten sowie über den Eintrag an Verschleißenergie in die Probe in Form von elastischer Dehnungsenergie gewonnen werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Überprüfung des bilinearen Ansatzes für das ungefüllte Polyurethansystem

Zur Charakterisierung des Reibkoeffizientenverlaufs war es nötig, aus seinem Verhalten Rückschlüsse auf das Verschleißverhalten ziehen zu können. Hierzu ist eine Aussage über das entstehende Verschleißvolumen erforderlich, mit der sich sagen lässt, ob über den Versuchsverlauf das Verschleißvolumen W_v konstant blieb, oder ob man angeben kann, dass es zu einer Zunahme in W_v gekommen ist. Entsprechend den Ausführungen aus dem Stand der Technik war zu erwarten, dass sich drei verschiedene Verschleißbereiche beobachten ließen, nämlich für das Run-in und für zwei stationäre Verschleißphasen. Im Reibkoeffizientenverlauf sollte eine Unterscheidung der beiden stationären Phasen anhand einer Zunahme des Reibungskoeffizienten und der Reibkraftreaktionen zwischen den Gleitpartnern erkennbar sein. Damit verbunden war die Erwartung, dass die Verschleißrate der zweiten stationären Phase größer ausfallen wird als für die erste stationäre Phase. Bei der Analyse des Verschleißverhaltens sollte der bilineare Ansatz aus Kap. 4.4.1 angewendet und auf seine Eignung überprüft werden. Die Erwartung des Versuches war nun, dass mit dem Übergang der Reibungskoeffizientenkurve von der zweiten zur dritten Verschleißphase eine sprunghafte Zunahme im Verschleißvolumen gemessen werden sollte. Wie gezeigt wird, wurde diese Erwartung bestätigt.

Die Gleitverschleißversuche wurden an einem Tribometer der Fa. CSEM durchgeführt. Dabei handelte es sich um den sog. Ball-on-Disk-Test. Die Proben besaßen einen Durchmesser von 30 mm und eine Dicke von 4 mm und waren in einem drehbaren Spannfutter eingespannt. Im Abstand des Reibradius $R = 8$ mm vom Probenmittelpunkt lag eine Stahlkugel (Radius $r = 2$ mm) mit einer Normallast von $F_n = 5$ N auf der Probe auf. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 10.000 Zyklen bei einer Gleitgeschwindigkeit von 10 cm/s. Zur kontinuierlichen Messung des Verschleißvolumens wurde der Gleitverschleißversuch nach jeweils 1000 Zyklen unterbrochen, die Probe wurde ausgebaut und unter einem Profilometer wurde das Profil der Verschleißspur vermessen. Danach wurde die Probe wieder in das Tribometer eingebaut und der Gleitverschleißversuch für weitere 1000 Zyklen fortgesetzt, nach denen der Versuch zur Vermessung der Probe wiederum unterbrochen wurde.

Zur Erläuterung der obigen Ausführungen ist in Bild 5.1 eine repräsentative Reibungskoeffizientenkurve für ein ungefülltes Polyurethan dargestellt.

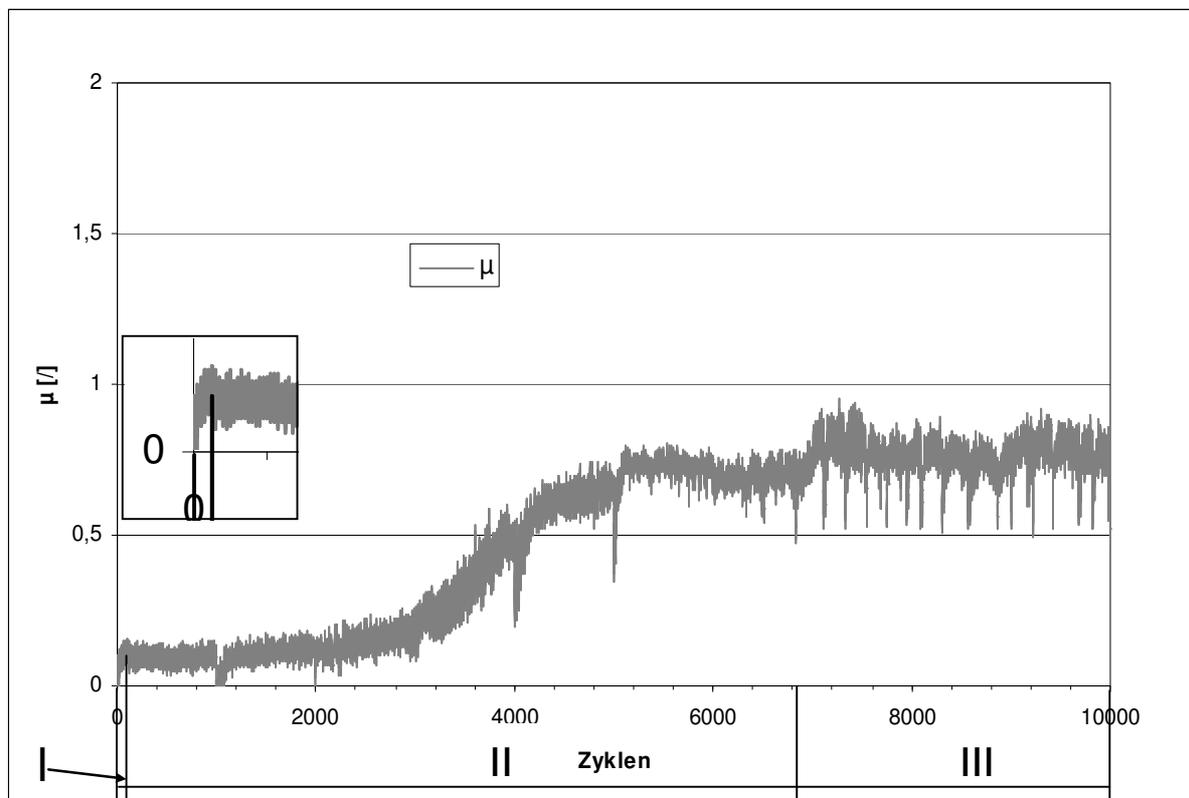


Bild 5.1: Unterteilung der Reibkoeffizientenkurve eines ungefüllten Polyurethan-Systems in Run-in-Phase (Verschleißphase I), erste stationäre Phase (Verschleißphase II) und zweite stationäre Verschleißphase (Verschleißphase III). Abschnitt I ist oben links vergrößert dargestellt.

Nach einem raschen Anstieg des Reibungskoeffizienten μ , Bereich I, war ein Übergang in einen konstanten Wert von μ zu sehen. Zur Verdeutlichung ist Bereich I in Bild 5.1 vergrößert dargestellt und zeigt, wie sich der Reibkoeffizientenverlauf vor dem Einmünden in ein stabiles Niveau krümmt. Ihm folgt ein Bereich mit einem relativ „glatten“ Verlauf des Reibungskoeffizienten auf einem niedrigen Niveau von zunächst $\mu = 0,1$, welcher erst horizontal, dann allmählich ansteigend verlief. Durch das erneute Anfahren des Messgerätes nach dem Vermessen der Probe kam es teilweise zu nach unten gerichteten Peaks, welche bei 1000, 2000, 4000 und 5000 Zyklen zu sehen sind. Diese Peaks hingen mit dem Aus- und Einbau zur Vermessung der Probe zusammen. Nach 3000 Zyklen nahm der Reibungskoeffizient zu und erreichte nach 5000 Zyklen erneut ein stabiles Niveau von $\mu = 0,7$. Bei etwa 7000 Zyklen kam es zu einer erneuten Auffälligkeit im Kurvenverlauf, da nun zum einen die Oszillationen des Reibungskoeffizienten zunahm, zum anderen häufige nach unten gerichtete Peaks auftraten, die nicht von einer Versuchsunterbrechung herrührten. Diese Peaks zeigten das Ende der zweiten Phase und den Beginn der dritten, Phase III, an.

Betrachtet man nun Bild 5.2, so erkennt man, dass die Veränderungen des Reibkoeffizientenverlaufs aus Bild 5.1 tatsächlich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Veränderungen in der Verschleißvolumenkurve lieferten. Zur Verdeutlichung ist in Bild 5.2 noch einmal die Reibungskoeffizientenkurve miteingetragen. Zudem lässt sich erkennen, dass sich der Verschleißvolumenverlauf durch zwei Geraden (bilinear) sehr gut annähern ließ. Durch die linearisierte Approximation des Verschleißvolumens ließen sich für die Bereiche II und III eine konstante Verschleißrate feststellen.

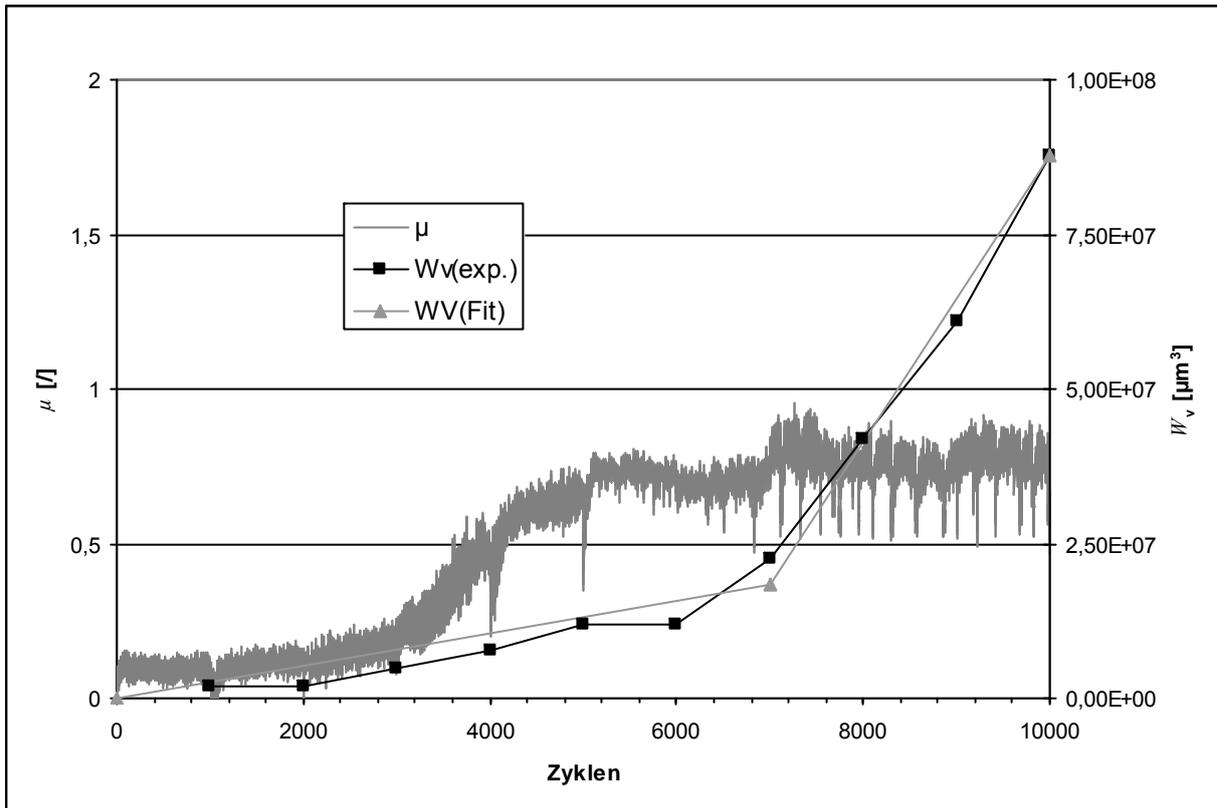


Bild 5.2: Reibungskoeffizientenkurve (hellgrau) für ein ungefülltes Polyurethan. Die mit ■ kenntlich gemachten Messwerte stellen das experimentell ermittelte Verschleißvolumen $W_V(\text{exp.})$ zu den jeweiligen Zykluszeiten dar. Der Verlauf des Verschleißvolumens wurde mit einem bilinearen Ansatz $W_V(\text{Fit})$ approximiert (▲).

Die Ergebnisse lassen sich nun wie folgt erläutern:

Phase I: Zu Beginn des Versuchs ließ sich in der Verschleißphase I ein Anstieg des Reibkoeffizienten beobachten. Diese Phase dauerte nur über wenige Zyklen (hier: 200 Zyklen). Nach dem Anstieg sieht man in dem herausgezoomten Bereich in Bild 5.1 wie die Kurve einen „Buckel“ machte, welcher das Ende der ersten Phase markierte. Die Probe zeigte nach dem Run-in eine sehr leichte Verschleißspur, welche in Bild 5.3 zu sehen ist. Während dieser Phase wurde die Verschleißspur geglättet, indem bestehende Rauheitsspitzen gebrochen wurden, was in einer Abnahme des arithmetischen Mittenrauwerths um 10 % am Profilometer gemessen werden konnte. Sie wird Einlaufphase (Run-in) genannt.

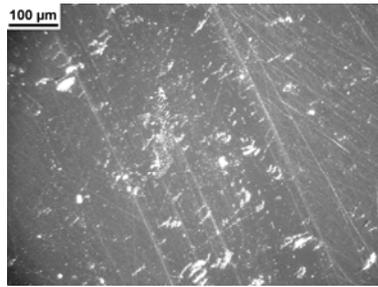


Bild 5.3: Run-in-Spur einer ungefüllten Polyurethan-Probe nach 200 Zyklen.

Phase II: In der Verschleißphase II war ein „glatter“ Verlauf des Reibungskoeffizienten zu sehen. Es kam zu einer konstanten, d.h. stationären Verschleißrate. Die Verschleißphase II wird daher auch erste stationäre Phase genannt. Die Oszillationen ließen sich auf wechselnde Kontaktbedingungen der Verschleißpartner aufgrund entstehender Rauheiten zurückführen, wodurch die Kontaktfläche nicht konstant war sondern in geringem Maße ab- und wieder zunahm. Bild 5.4 zeigt hierzu einen „glatten“ Bereich links im Verschleißgrund, rechts dagegen waren bereits deutliche Aufrauungen zu sehen, welche zu einer Zunahme der Reibkraftreaktionen zwischen Probe und Verschleißkugel führten.

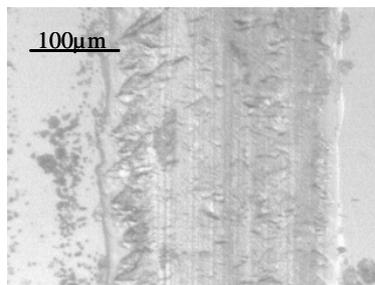


Bild 5.4: Verschleißspur einer ungefüllten Polyurethan-Probe am Ende der ersten stationären Phase nach 7000 Zyklen.

Phase III: Mit dem Auftreten nach unten gerichteter Peaks im Reibungskoeffizientenverlauf ab der Zyklenzahl 7000 wurde eine neue Verschleißphase eingeleitet. Aus diesen Peaks war ersichtlich, wie der Reibungskoeffizient kurzzeitig abnahm. Dies geschah durch eine Partikelbildung in der Verschleißspur. Gleitete die Verschleißkugel über ein solches Partikel, nahm die Kontaktfläche ab, da die Verschleißkugel dabei (zumindest teilweise) Kontakt zu den Ufern der Verschleißspur verlor. Im nächsten Moment sank die Kugel wieder in die Verschleißspur, wodurch die Kontaktfläche wieder zunahm und der Reibungskoeffizient wieder anstieg. Aus diesen Peaks, die sich deutlich von dem Reibungsverhalten der Phase II unterschieden, war ein starker Wechsel der Kontaktbedingungen zu erkennen, welcher eine Zunahme im Materialverschleiß bewirkte. Die Peaks in Phase III deuteten jeweils auf ein neu entstandenes Partikel hin, welches von der Verschleißkugel

eingewalzt wurde, da der Reibungskoeffizient im nachfolgenden Zyklus wieder anstieg.

Im Bild 5.5 ist hierzu eine aufgeraute Oberfläche in der Verschleißspur zu sehen, welche nach 10.000 Zyklen aufgenommen wurde. Gegenüber Bild 5.4 ist zu sehen, dass die Breite zugenommen hatte und Risse in der Spur entstanden sind. Durch die Rissbildung konnten Partikel während des Verschleißvorgangs herausgeschlagen werden und wieder in die Oberfläche eingewalzt werden.

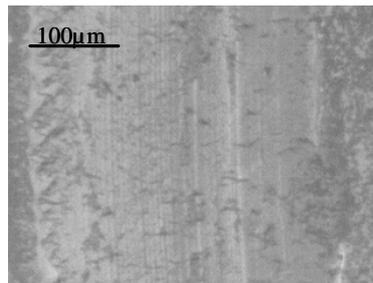


Bild 5.5: Verschleißspur einer ungefüllten Polyurethan-Probe bei Versuche nach 10.000 Zyklen (2. stationäre Phase).

Bei der Charakterisierung des Verschleißverhaltens mittels eines Verschleißkoeffizienten war zu beachten, dass dieser Koeffizient auf eine konstante Verschleißrate bezogen ist. Da nun in der Reibungskoeffizientenkurve in Bild 5.1 aufgrund der beiden identifizierten Verschleißphasen die Annahme einer einzigen konstanten Verschleißrate zu einem fehlerhaften Kennwert führen würde, sollte für beide Verschleißphasen ein eigener Verschleißkoeffizient bestimmt werden, wozu der bilineare Ansatz aus Kap. 4.4.1 herangezogen wurde. Der Korrelationskoeffizient zwischen gemessenem Verlauf und durch diesen Ansatz angenähertem Verlauf des Verschleißvolumens betrug 0,99. Durch die genaue Bestimmung des Verschleißvolumens am Ende der Verschleißphase II konnte damit gezeigt werden, dass der in dieser Arbeit entwickelte bilineare Ansatz zur Bestimmung des Verschleißvolumens am Ende der Phase II anwendbar war. Dadurch war es möglich, die Verschleißkoeffizienten für beide Verschleißphasen einzeln zu bestimmen. Ferner konnte durch Gewichtung der beiden Verschleißkoeffizienten mit dem dazugehörigen Verschleißweg ein gesamter Verschleißkoeffizient bestimmt werden. Der bilineare Ansatz war demnach für ein ungefülltes System anwendbar. Seine Gültigkeit soll daher in weiteren Verschleißratenversuchen an partikulär verstärkten Systemen auf der Basis des hier untersuchten ungefüllten Polyurethans untersucht werden.

5.2 Untersuchung von ZrO₂-Polyurethan-Kompositen

Wie im Stand der Technik dargelegt, existieren nur wenige Untersuchungen, in denen der Einfluss von Partikelgröße von nanopartikulären ZrO₂ auf das Verschleißverhalten von Polyurethanen dargestellt wurde. Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kap. 5.1 sollte das dort verwendete ungefüllte Polyurethan als Matrix-Material verwendet werden, um es mit ZrO₂-Partikeln drei verschiedener Größen zu verstärken. Im Verschleißversuch sollte das Verschleißverhalten der Nanokomposite in Abhängigkeit von der jeweils verwendeten Partikelgröße untersucht werden.

Für die Verschleißversuche (Ball-on-Disk-Test und flächenförmiger Verschleiß) wurden drei Pulverqualitäten an undotiertem ZrO₂ verwendet. Die nominellen Primärpartikelgrößen der Pulver betragen 10 nm, 50 nm und 100 nm. Hersteller des Pulvers der Größe 10 nm war das Institut für Neue Materialien gem.GmbH (INM), das Pulver der Größe 50 nm stammte von der Degussa AG und das Pulver der Größe 100 nm wurde von der TOSOH AG geliefert. Zur Bezeichnung der Pulver wird im Folgenden für die Qualität 10 nm die Abkürzung Z1, für die Partikelgröße von 50 nm die Bezeichnung Z2 und für die 100 nm großen Partikel die Bezeichnung Z3 verwendet.

Die Anbindung der Partikel an die Polyurethanmatrix sollte mit Hilfe eines Oberflächenmodifikators erfolgen, welcher hierfür auf der Oberfläche freie organische Moleküle anbietet. Je mehr Partikeloberfläche zur Verfügung steht, so die Erwartung, desto mehr Anbindungsmöglichkeiten stehen zur Verfügung und desto besser werden die Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen Modifikator, Partikeln und Polyurethanmatrix sein. Eine hohe Anzahl chemischer Bindungen zwischen Partikeln und Matrix führt zu einer hohen Vernetzungsdichte im Komposit, wodurch mit einer hohen Härte und einer hohen Festigkeit zu rechnen war. Da die Härte einen Widerstand gegen das Eindringen eines anderen Körpers darstellt, war mit abnehmender Partikelgröße eine Abnahme des Verschleißkoeffizienten zu erwarten.

Weiterhin motivierte die gute Anwendbarkeit des bilinearen Ansatzes für ein ungefülltes Polyurethansystem zu einer Untersuchung dieses Modells für gefüllte Systeme.

5.2.1 Charakterisierung der verwendeten ZrO₂-Qualitäten

Zur Charakterisierung des Phasenbestandes der drei vorliegenden ZrO₂-Pulver wurden röntgendiffraktometrische Messungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren durchgeführt (Bild 5.6). Aus den Messungen ging hervor, dass bei den Partikeln Z1 mit der Primärpartikelgröße 10 nm und Z2 (Primärpartikelgröße 50 nm) tetragonal / monoklines ZrO₂ vorliegt. Die Partikel Z3 (Partikelgröße 100 nm) ließen sich einer monoklinen Modifikation zuordnen.

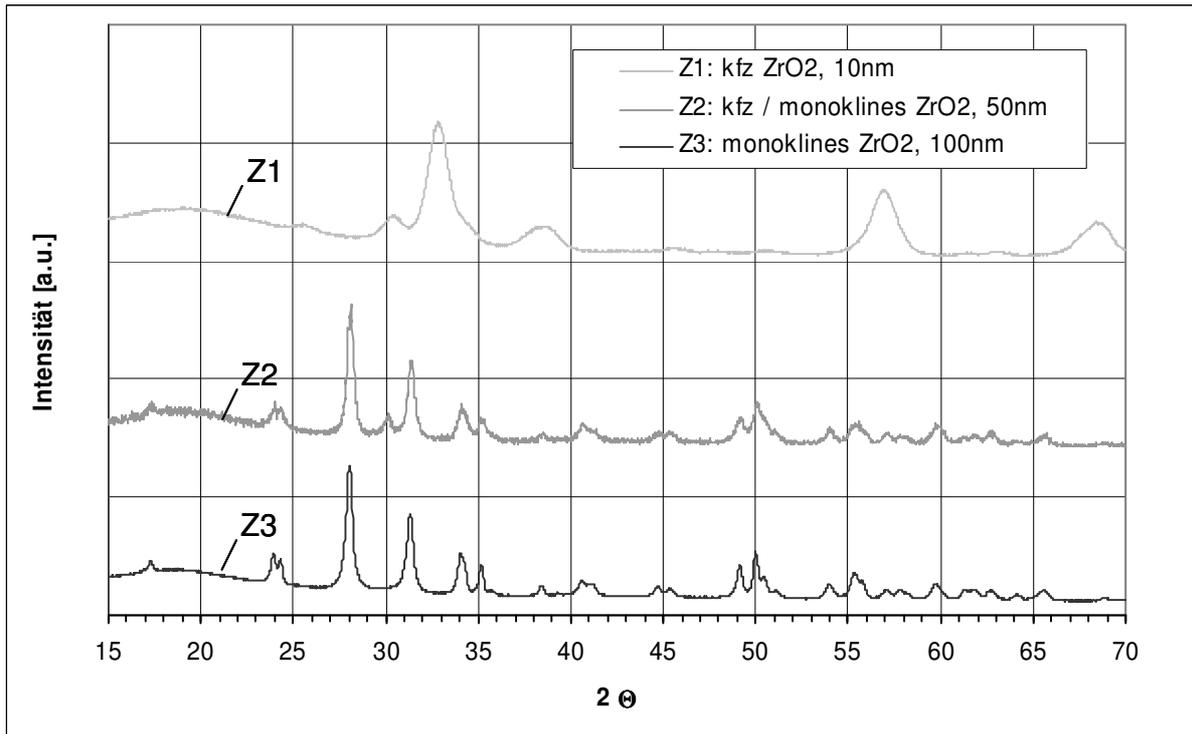


Bild 5.6: Diffraktogramme der verwendeten Pulver. In der Legende sind Primärpartikelgröße und Modifikationen der drei ZrO₂-Pulver angegeben.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Partikel wurde eine BET-Analyse durchgeführt. Unter den drei Pulverqualitäten lieferte die Messung für das tetragonal / monokline ZrO₂ der Größe von 10 nm (Z1) die größte spezifische Oberfläche von 132 m²/g. Für die Pulverqualität Z2 (50 nm) wurde ein Wert von 96 m²/g gemessen und für das monokline ZrO₂ (Größe 100 nm, Z3) betrug sie 45 m²/g.

Darüber hinaus erfolgte eine Messung der Dichte der Partikel. Für die beiden tetragonal / monoklinen Zirkonoxide Z1 und Z2 wurden Werte von 5,4 bzw. 5,3 g/m³ ermittelt. Das monokline ZrO₂ (Z3) besaß eine Dichte von 5,6 g/m³. Die Werte sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Tabelle 5.1: Modifikationen, Partikelgrößen, BET-Oberflächen, Dichten und theoretische Dichten der ZrO₂-Partikel.

Pulver	Modifikation	Primärpartikelgröße [nm]	Spez.Oberfläche [m ² /g]	Dichte [g/m ³]	Theor. Dichte [g/m ³]
Z1 (INM)	tetragonal / monoklin	10	132	5,3	6,1 / 5,6
Z2 (Degussa)	tetragonal / monoklin	50	96	5,4	6,1 / 5,6
Z3 (TOSOH)	monoklin	100	45	5,6	5,6

Mit Hilfe eines Ultrafine Particle Analyzers der Fa. Microtrac wurden die Partikelgrößen für diese Pulver in Form des d_{50} - und des d_{90} -Wertes bestimmt. Sie sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Tabelle 5.2: d_{50} - und d_{90} -Werte für die Anzahlverteilung und für die Volumenverteilung der verwendeten ZrO₂-Pulver

Pulver	Anzahlverteilung d_{50} [nm]	Volumenverteilung d_{50} [nm]	Anzahlverteilung d_{90} [nm]	Volumenverteilung d_{90} [nm]
INM-ZrO ₂	7,9	8,6	9,7	11,0
Degussa-ZrO ₂	18,2	28,1	27,1	100,4
Tosoh-ZrO ₂	172,3	222,4	238,2	604,7

5.2.2 Untersuchung des Dispergierezustandes der ZrO₂-Polyurethan-Komposite

Zur Beurteilung des Dispergierverhaltens der Pulver in der Matrix wurden transmissionselektronische Aufnahmen angefertigt (Bild 5.7 - Bild 5.9).

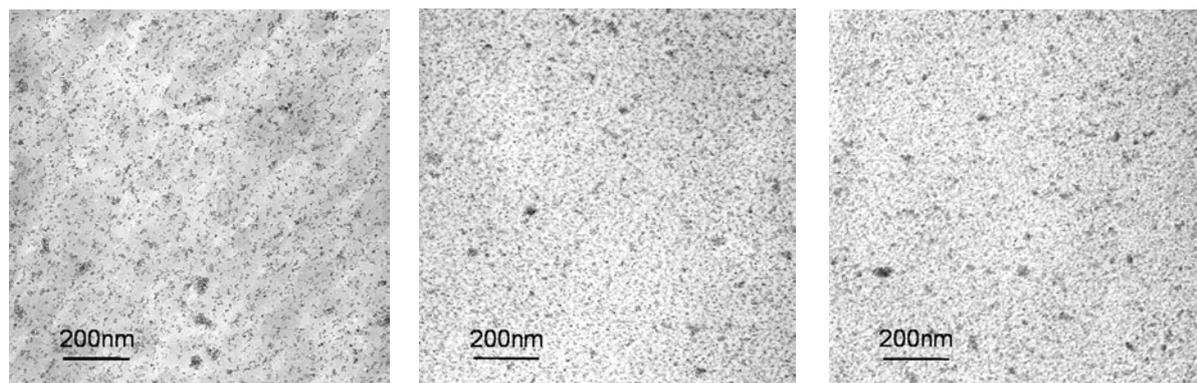


Bild 5.7: TEM-Aufnahmen von ZrO₂-Partikeln mit einer Primärpartikelgröße von 10 nm in der Polyurethanmatrix. Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts).

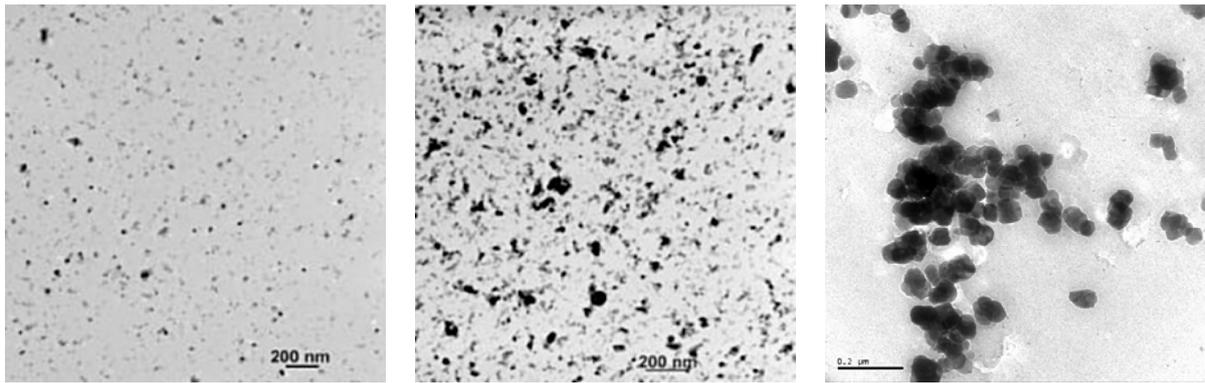


Bild 5.8: TEM-Aufnahmen von ZrO_2 -Partikeln mit einer Primärpartikelgröße von 50 nm in einer Polyurethanmatrix. Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts).

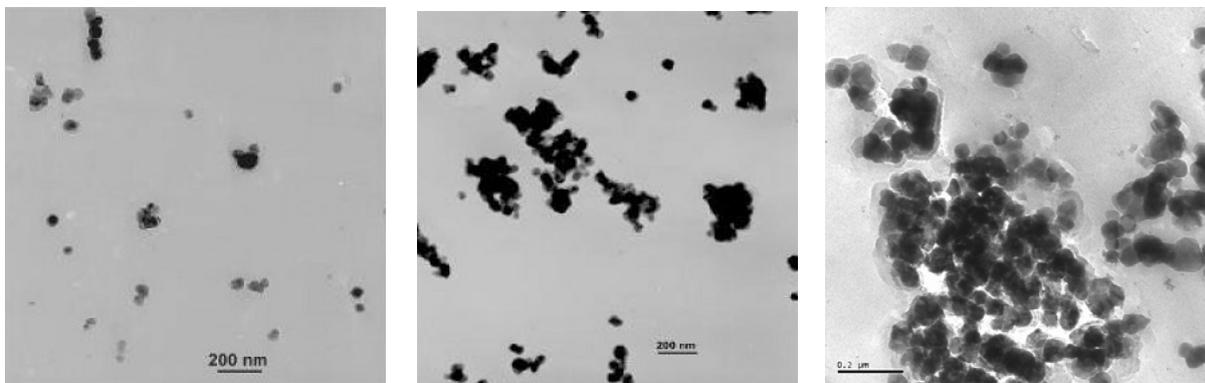


Bild 5.9: TEM-Aufnahmen von ZrO_2 -Partikeln mit einer Primärpartikelgröße von 100 nm in einer Polyurethanmatrix. Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts).

Die TEM-Aufnahmen für die ZrO_2 -Polyurethan-Komposite zeigten für die Z1-Partikel (Partikelgröße 10 nm) für alle Partikelgehalte eine sehr gute Dispergierung bis auf Primärpartikelgröße. Auch die Z2-Partikel (Partikelgröße 50 nm) ließen sich bei Partikelgehalten von 5 und 10 Gew.-% gut dispergieren, wiesen jedoch bei einem Partikelgehalt von 20 Gew.-% Agglomerationen von einer Größe von etwa 200 nm bis 850 nm auf. Bei den Z3-Partikeln (Partikelgröße 100 nm) ist über alle Partikelgehalte eine mit dem Partikelgehalt zunehmende Agglomeration festzustellen. So bildeten sich bei einem Partikelgehalt von 5 Gew.-% Agglomerate von einer Größe von 50 nm bis 200 nm, bei 10 Gew.-% betrug die Größe 200 nm bis 400 nm und erreichte bei 20 Gew.-% ein Ausmaß von 640 nm bis 800 nm.

Als Resultat aus den transmissionselektronischen Aufnahmen ist festzuhalten, dass sich die Dispergierbarkeit der ZrO_2 -Partikel in der betrachteten Polyurethanmatrix mit abnehmender Partikelgröße verbesserte.

5.2.3 Überprüfung des bilinearen Ansatzes zur Berechnung der Verschleißvolumina

Es wurden Gleitverschleißversuche an einem Tribometer der Fa. CSEM durchgeführt. Die Proben besaßen einen Durchmesser von 30 mm und eine Dicke von 4 mm. Der Reibradius betrug $R = 8$ mm. Als Reibpartner wurde ein Stahlkugel mit einem Radius von $r = 2$ mm verwendet. Während 10.000 Zyklen wurde diese Stahlkugel mit einer Normallast von $F_n = 5$ N belastet. Zur Bestimmung eines kontinuierlichen Verschleißvolumens W_v wurde der Versuch jeweils unterbrochen und die Probe ausgebaut, um das Verschleißprofil mit dem Profilometer zu vermessen.

Bild 5.10 zeigt exemplarisch einen repräsentativen Reibkoeffizientenverlauf, der an einem mit 10 Gew.-% des Pulvers Z1 (Partikelgröße 10 nm) gefüllten Komposit gemessen wurde.

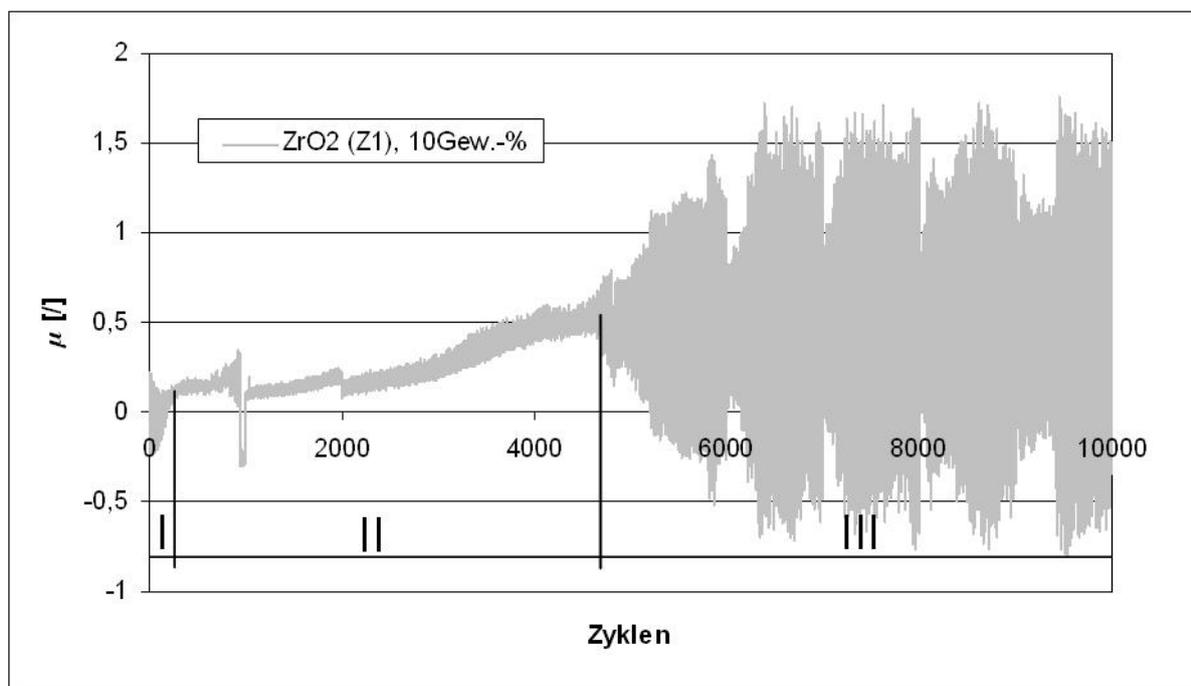


Bild 5.10: Unterteilung der Reibkoeffizientenkurve eines ZrO_2 -Polyurethan-Komposits mit 10 Gew.-% an 10 nm großen Partikeln (Partikelqualität Z1) in Run-in-Phase (Verschleißphase I), erste stationäre Phase (Verschleißphase II) und zweite stationäre Verschleißphase (Verschleißphase III).

In Bild 5.10 sind 3 Phasen des Gleitweges unterscheidbar. Nach 5000 Zyklen war zu beobachten, dass im Reibungskoeffizienten starke Oszillationen auftraten.

Phase I: Zu Beginn des Versuches sah man, wie der Reibungskoeffizient innerhalb von ca. 360 Zyklen einen Anstieg durchlief, bis er ein stabiles Niveau von ca. $\mu = 0,17$ erreichte. Diese Phase wird als Einlaufphase (Run-in) oder Verschleißphase I bezeichnet. Bild 5.11 zeigt die Verschleißspur nach 360 Zyklen. Es war zu sehen,

dass während des Einlaufens die Probenoberfläche geglättet wurde, da die rauen Strukturen der ungeprüften Oberfläche nicht mehr zu erkennen waren.

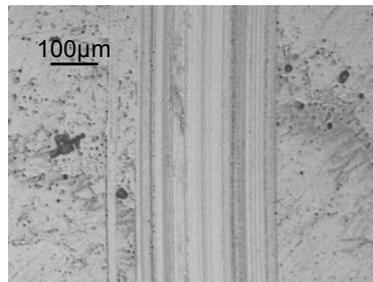


Bild 5.11: Run-in-Spur eines Polyurethan-Nanokomposits mit 10 Gew.-% an 10 nm großen ZrO_2 -Partikeln (Z1).

Phase II: Aus Bild 5.10 ist erkennbar, wie über einen Gleitweg von ca. 3000 Zyklen der Wert von $\mu = 0,17$ gehalten wurde. Es schloß sich eine Anstiegsphase des Reibungskoeffizienten bis auf einen Wert von 0,51 an. Da die entstehende Verschleißspur nur relativ geringe Änderungen in der Oberflächengüte bewirkte, war während diesem Anstieg ein „glatter“ Verlauf der Kurve zu sehen. Die Unstetigkeiten bei 1000 und 2000 Zyklen lagen in dem erneuten Anfahren des Versuches begründet, da die Probe zur Vermessung des Verschleißprofils ausgebaut werden musste.

Der glatte Verlauf des Reibungskoeffizienten lässt sich in Bild 5.10 über 4700 Zyklen verfolgen, bis sich das Erscheinungsbild des Reibungskoeffizienten änderte, wodurch das Ende der Phase II und der Beginn der Phase III angezeigt wurde. Bild 5.12 zeigt die Verschleißspur des Polyurethan-Nanokomposits mit 10 Gew.-% an 10 nm großen Partikeln nach 4700 Zyklen am Ende dieser stationären Verschleißphase.

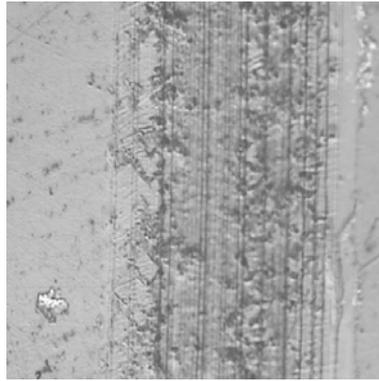


Bild 5.12: Verschleißspur eines Polyurethan-Nanokomposits mit 10 Gew.-% an 10 nm großen ZrO_2 (Z1) am Ende der stationären Verschleißphase II und 4700 Zyklen Verschleißweg.

Man kann sehen, dass gegenüber Bild 5.11 (Run-in-Spur) die Verschleißbreite zugenommen hat. Es ist bestand jedoch noch eine relativ glatte Probenoberfläche, da das Material noch nicht aufgebrochen war, weshalb ein glatter Reibungskoeffizientenverlauf zu beobachten war.

Phase III: Im weiteren Versuchsverlauf war ab Zyklus 4700 eine starke Oszillation des Reibungskoeffizienten zu sehen. Es konnte beobachtet werden, dass es zu einer vermehrten Partikelbildung kam. Da diese Partikel in der Verschleißspur entstanden, waren sie von der Verschleißkugel zu überwinden. Beim Gleiten der Kugel über ein Partikel änderten sich die Kontaktbedingungen, da die Kugel aus der Spur „gehoben“ wurde und somit die Kontaktfläche abnahm. Dies hatte eine Abnahme des Reibungskoeffizienten zur Folge. Sank die Kugel danach zurück in die Spur stieg der Koeffizient wieder an. Da sie dabei eine senkrecht nach unten gerichtete Beschleunigung erfuhr, stieg die Normalkraft an, was sich wiederum in einem Reibungskoeffizienten äußerte, welcher oberhalb des mittleren Reibungskoeffizienten der stationären Phase III lag. Die eng aufeinander folgenden Lastspiele im Reibungskoeffizienten rührten nun zum einen von einer starken Partikelbildung in der Spur, zum anderen von den harten ZrO_2 -Partikeln her, welche anders als die weichen Partikel des ungefüllten Polyurethans (vergl. Bild 5.1 und Bild 5.2, S.46-47) nicht so leicht von der Verschleißkugel in die Verschleißspur eingewalzt werden konnten. Es kam daher zu einer Verschleißspur mit einer stark aufgerauhten Oberfläche, welche in Bild 5.13 zu sehen ist.

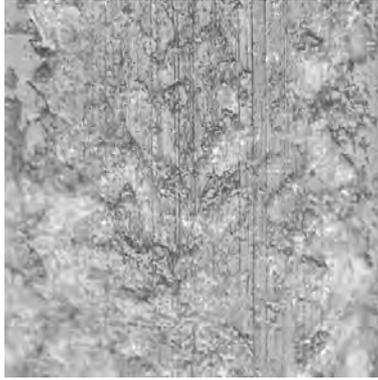


Bild 5.13: Verschleißspur eines Polyurethan-Nanokomposits mit 10 Gew.-% an 10 nm großen ZrO_2 (Z1) am Ende der stationären Verschleißphase III und 10.000 Zyklen Verschleißweg.

Zur Überprüfung der Berechnungsmethode für die Verschleißkoeffizienten wurden Messungen durchgeführt, bei denen nach 7 Zyklusintervallen das Verschleißprofil im Profilometer bestimmt wurde (Bild 5.14).

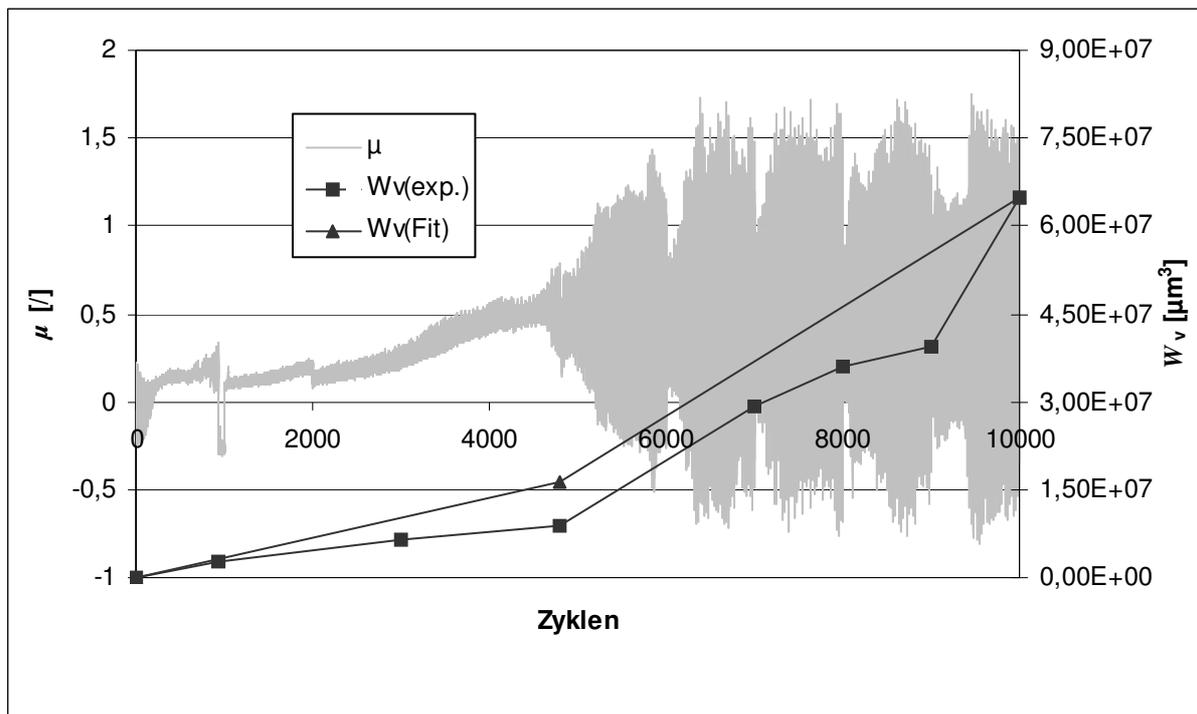


Bild 5.14: Reibungskoeffizientenkurve (hellgrau) eines ZrO_2 -Polyurethan-Komposits (Partikelgröße: 10 nm). Die mit ■ kenntlich gemachten Messwerte stellen das experimentell ermittelte Verschleißvolumen $W_v(\text{exp.})$ zu den jeweiligen Zykluszahlen dar. Der Verlauf des Verschleißvolumens wurde mit einem bilinearen Ansatz $W_v(\text{Fit})$ approximiert (▲).

Die daraus erhaltenen Verschleißvolumina, welche zur Bestimmung des Verschleißkoeffizienten erforderlich waren, wurden über der Zykluszahl aufgetragen und mit den Werten aus dem resultierenden bilinearen Ansatz verglichen. Es ergab sich hierfür eine gute Übereinstimmung, welche in Bild 5.14 für ein ZrO_2 -Polyurethan-Komposit mit 10 Gew.-% Partikelgehalt zu sehen ist. Es war erkennbar, dass mit dem Überschreiten der Zykluszahl, bei der ein

Anstieg der Amplituden im Reibungskoeffizienten beobachtet wurde, die Werte für die Verschleißvolumina schneller zunahm, was sich in einer Zunahme der Steigung im bilinearen Modell widerspiegelte. Der Korrelationskoeffizient zwischen gemessenem und modelliertem Verschleißvolumen betrug 96 %. Damit bestätigte sich der bilineare Ansatz zur Anwendung an mit ZrO_2 gefüllten Kompositen.

Bild 5.14 zeigt während dieser Verschleißphase weiterhin eine konstante Zunahme des Verschleißvolumens, welche durch Anwendung des bilinearen Ansatzes aus Kap.4.4.1 angenähert wurde. Daher trat eine konstante, d.h. stationäre Verschleißrate auf (Verschleißphase II). Bild 5.14 ist weiterhin zu entnehmen, dass die Verschleißrate gegenüber der Verschleißphase II zugenommen hatte. Die Zunahme des Verschleißvolumens folgte weiterhin einem linearen Verlauf, welche wiederum durch Anwendung des bilinearen Ansatzes zur Bestimmung des Verschleißvolumens approximiert wurde. Daher ließ sich auch hier eine stationäre Verschleißrate feststellen. Da eine solche Linearität bereits in Verschleißphase II beobachtet wurde, wird zur Unterscheidung die Verschleißphase II erste, die Verschleißphase III zweite stationäre Verschleißphase genannt.

Als Ergebnis ließ sich feststellen, dass drei Verschleißphasen unterschieden werden konnten. Da die Run-in-Phase nur wenige hundert Zyklen dauerte, konnte der hauptsächliche Verschleißprozess in der ersten und zweiten stationären Verschleißphase beobachtet werden. Zur Auswertung des Verschleißvolumens konnte weiterhin gefunden werden, dass sich für Polyurethan-Nanokomposite – wie für ungefülltes Polyurethan – der bilineare Ansatz als geeignet erwiesen hat.

5.2.4 Linienförmiger Verschleiß ohne vorhergehendes Run-in

Aus dem Stand der Technik ging hervor, dass es bisher kaum vergleichende Arbeiten zum Einfluss einer tribologischen Beanspruchung in Abhängigkeit vom Partikelsystem gibt. Da auf Seiten der Automobilindustrie ein großes Interesse an der Herstellung von preisgünstigen Tiefziehwerkzeugen für den Prototypenbau auf Kunststoffbasis besteht, warf sich die Frage auf, ob hierfür ein Polyurethan-Nanokomposit in Frage kommen könnte. Zum einen ist Polyurethan bereits aufgrund seiner hohen Kriechstabilität auf dem Kunststoffwerkzeugsektor etabliert, zum anderen konnte im Oberflächenschutz die Anwendung von Nanokompositen bisher vielfach unter Beweis gestellt werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich am INM hergestelltes ZrO_2 (Qualität Z1) aufgrund seiner hervorragenden Redispergierbarkeit auf Primärpartikelgröße für eine Einarbeitung in die Polymermatrix besonders eignet. Da eine Redispergierung die Partikel durch elektrostatische Kräfte auf Abstand hält und somit eine Agglomeration verhindert, ist sie eine wichtige Grundvoraussetzung, um eine homogene Verteilung der Partikel in der Kunststoffmatrix erreichen zu können. Diese homogene Verteilung ist durch eine chemische Oberflächenmodifizierung der Nanoteilchen mit organischen Molekülen realisierbar, wozu der Oberflächenmodifikator Trioxadecansäure (TODS) sich als geeignet erwiesen hat.

Aufbauend auf zitierten Arbeiten zum Verstärkungseffekt von Nanopartikeln war nun zu erwarten, dass sich das Verschleißverhalten von Polyurethan- ZrO_2 -Nanokompositen gegenüber einem ungefüllten Polyurethan verbessern würde. Insbesondere war dabei zu erwarten, dass ein Komposit mit kleinen Partikeln ein besseres Verschleißverhalten aufweisen würde als ein Komposit mit größeren Partikeln. Weiterhin sollte ein zunehmender Füllgrad an Nanopartikeln in der Matrix aufgrund eines dichteren Polyurethan-Partikel-Netzwerks ebenfalls die Verschleißigenschaften gegenüber einem System mit geringerem Füllgrad verbessern.

Aus dem zuvor Gesagten entstand die Motivation, in Abhängigkeit von Partikelgröße als auch vom Füllgrad das Verschleißverhalten von Polyurethan- ZrO_2 -Nanokompositen zu untersuchen. Hierzu wurde der Einfluss von 10 nm (Z1), 50 nm (Z2) und 100 nm (Z3) großen ZrO_2 -Partikeln auf das Verschleißverhalten im Ball-on-Disk-Test untersucht.

Die Synthese des Probenmaterials und die Einarbeitung der Partikel in das Polymer sind auf S.32 in Kap.4.1 beschrieben. Die Proben wurden auf einer Drehmaschine auf einen Durchmesser von 30 mm gedreht und auf eine Dicke von 4 mm plangedreht. Anschließend wurden die Oberflächen der Proben auf einem halbautomatischen Schleif- und Poliergerät geschliffen und poliert, da durch eine niedrige Rauheit zu Versuchsbeginn ein unwägbarer Einfluss durch grobe Rauheitsspitzen auf das Verschleißverhalten vermieden werden sollte. Der genaue Präparationsprozess ist in Kapitel 4.2 beschrieben.

Tabelle 5.3 zeigt die Werte des arithmetischen Mittenrauhwertes R_a der polierten Oberflächen der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite, welche nach Kapitel 4.3 gemessen wurden. Die Rauheitswerte betragen zwischen 0,04 und 0,07 μm , womit die erzielten Oberflächenqualitäten als ausreichend homogen betrachtet wurden.

Tabelle 5.3: Arithmetischer Mittenrauhwert R_a [μm] der polierten Oberflächen der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite.

Primärpartikelgröße [nm]	5 Gew.-% R_a [μm]	10 Gew.-% R_a [μm]	20 Gew.-% R_a [μm]
10	0,04	0,04	0,06
50	0,07	0,05	0,07
100	0,05	0,05	0,05

Die Messung des Verschleißes wurde auf einem Tribometer der Fa. CSEM durchgeführt (s.a. Abschnitt 4.4.1). Dabei drehte sich die kreisförmige Probenscheibe um ihre Achse, wobei sie im Abstand von 8 mm von ihrem Mittelpunkt durch eine fest eingespannte Stahlkugel aus 100Cr6 mit einem Radius von 2 mm durch eine Normlast von $F_n = 5$ N belastet wurde. Während 10.000 Zyklen erzeugte die Stahlkugel eine Verschleißspur in der Probe, an welcher am Ende des Versuches das Verschleißprofil am Profilometer vermessen wurde. Während des Versuchs wurde der Verlauf des Reibungskoeffizienten $\mu = F_r / F_n$ (F_r : Reibkraft) aufgezeichnet. Eine Unterteilung der Reibungskoeffizientenkurve nach ihren drei Verschleißbereichen Run-in, erster und zweiter stationärer Phase sowie die darauf folgende Anwendung des bilinearen Ansatzes (Herleitung in Abschnitt 4.4.1) zur Bestimmung der zugehörigen Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ und $k_{s,III}$ lieferten dann die Analyse-Ergebnisse.

BALL-ON-DISK-VERSUCHE

Zur Verschleißuntersuchung wurden Nanokomposite mit den drei Füllgraden 5, 10 und 20 Gew.-% an ZrO_2 -Partikeln hergestellt. Um den Einfluss der Partikelgröße auf das Verschleißverhalten untersuchen zu können, wurde für jeden Füllgrad die Partikelgröße variiert, und zwar in den Partikelgrößen 10 nm (Z1), 50 nm (Z2) und 100 nm (Z3), sodass insgesamt 9 verschiedene Nanokomposite zur Untersuchung vorlagen. Als Referenzsystem wurde ein ungefülltes Polyurethan-System hinzugenommen, welches dem der Matrix der Nanokomposite identisch war.

In den Ball-on-Disk-Tests wurden jeweils für jedes Nanokomposit sowie für das ungefüllte System 3 Proben untersucht.

Bild 5.15 zeigt die Werte der Reibungskoeffizienten der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite, deren Pulver eine Primärpartikelgröße von 10 nm (Partikelqualität Z1) besaß. Rechts im Bild sind die Werte für die ungefüllte Probe angegeben (schraffierte Säulen). Wie in den Kapiteln 5.1 und 5.2.3 gezeigt wurde, ließen sich für das verwendete ungefüllte Polyurethansystem sowie für die ZrO_2 -Polyurethan-Nanokomposite zwei Verschleißphasen identifizieren, welche mit Phase II und Phase III bezeichnet sind. Dieses sind die erste (Phase II) und die zweite stationäre Verschleißphase (Phase III). Da die Verschleißphase I, die Einlaufphase, nicht massgeblich am Verschleißvolumen beteiligt war, konzentriert sich die Vorstellung der Ergebnisse auf die beiden Phasen II und III. In Bild 5.15 sind die Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} dieser beiden Phasen dargestellt.

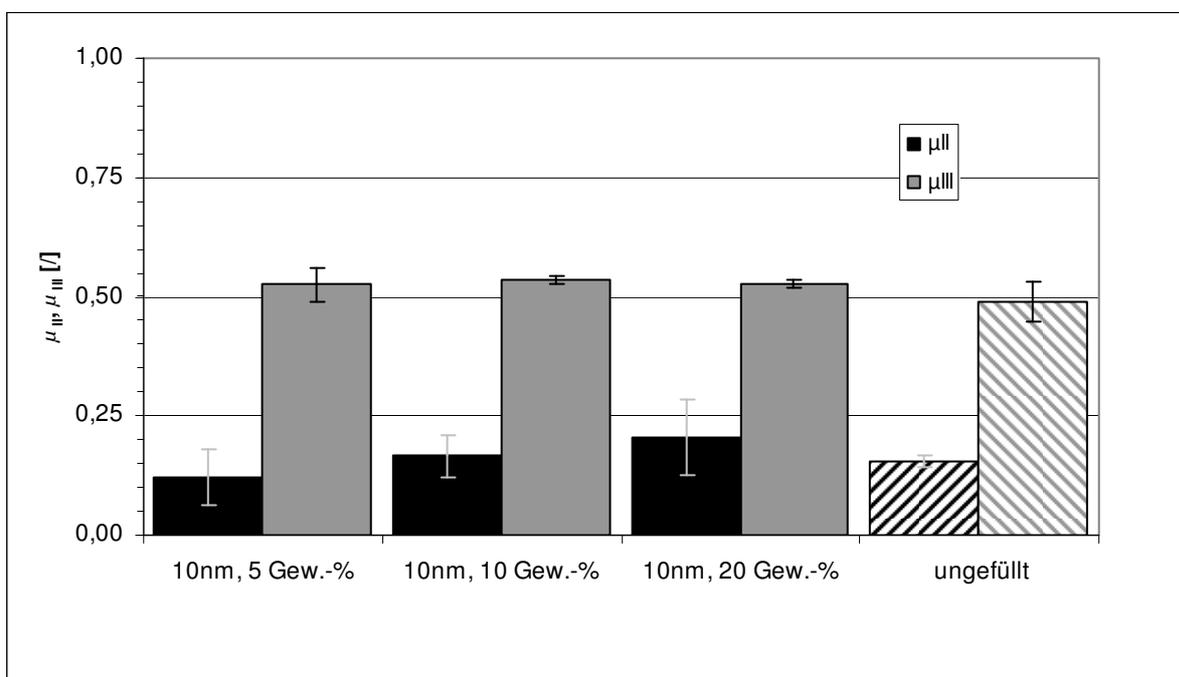


Bild 5.15: Reibungskoeffizienten μ_{II} während der ersten stationären Phase (Phase II) und μ_{III} während der zweiten stationären Phase des erhöhten Verschleißes (Phase III) für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 10 nm bei den drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan (schraffierte Werte).

Für jedes System ist in der Phase III ein höherer Reibungskoeffizient μ_{III} zu sehen als in der Phase II. Das Bild zeigt, dass mit zunehmendem Partikelgehalt die Reibungskoeffizienten μ_{II} von 0,12 bis 0,21 zunahm, wogegen μ_{III} für alle drei Füllgrade denselben Wert 0,53 zeigten. Für das ungefüllte System wurde in der Phase II mit $\mu_{II} = 0,15$ ein Reibungskoeffizient gemessen, welcher etwa den Wert des Nanokomposits mit 10 Gew.-% von 0,17 besitzt. Dagegen besaß der Reibungskoeffizient des ungefüllten Systems in der zweiten stationären Phase mit $\mu_{III} = 0,49$ einen niedrigeren Wert als die mit 10 nm großen ZrO_2 -Partikeln gefüllten Systeme.

Bild 5.16 zeigt die Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} für die ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen der Pulver von 50 nm, wobei für μ_{III} ein größerer Wert gemessen wurde als für μ_{II} . Mit zunehmendem Partikelgehalt war eine Zunahme der Reibungskoeffizienten μ_{II} der ersten stationären Phase von $\mu_{II} = 0,15$ auf 0,24 zu beobachten. Dagegen besaß der Reibungskoeffizient der zweiten stationären Phase für alle Partikelgehalte praktisch denselben Wert, welcher sich zwischen $\mu_{III} = 0,52$ und 0,54 bewegte. Die ungefüllte Probe besaß während der ersten stationären Phase einen Reibungskoeffizienten von $\mu_{II} = 0,15$, welcher denen der gefüllten Systeme mit 5 und 10 Gew.-% entsprach. Dagegen war der Reibungskoeffizient des ungefüllten Systems in der Phase III mit $\mu_{III} = 0,49$ niedriger als bei den gefüllten Systemen.

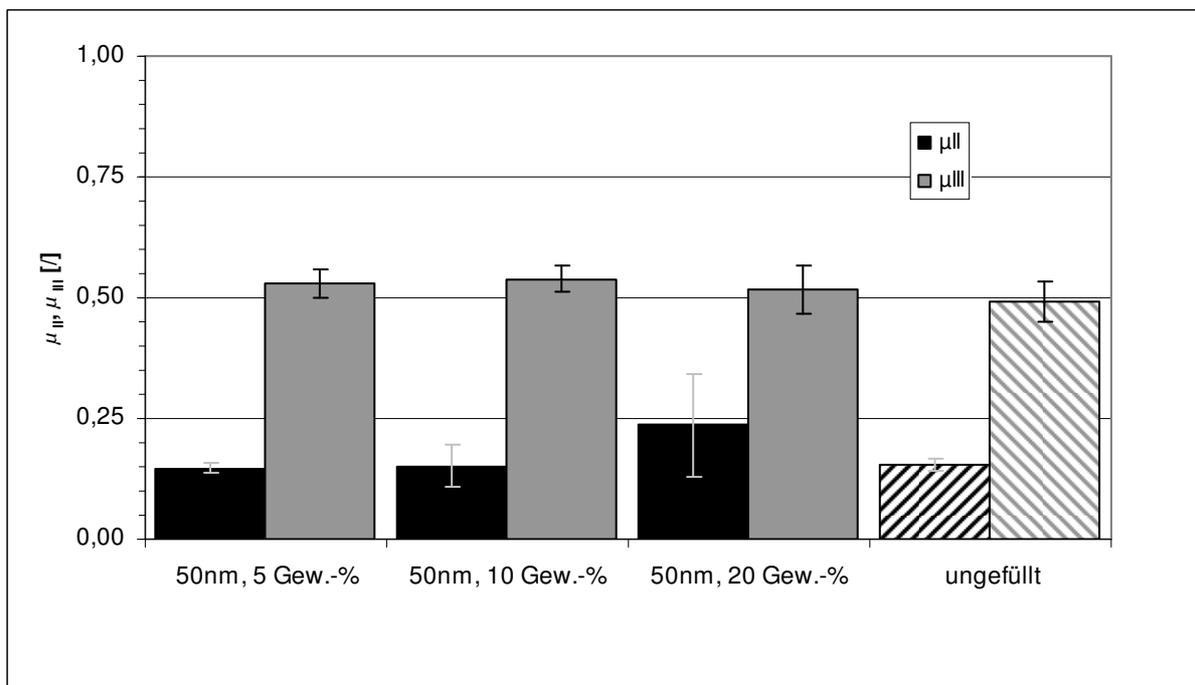


Bild 5.16: Reibungskoeffizienten μ_{II} während der ersten stationären Phase (Phase II) und μ_{III} während der zweiten stationären Phase des erhöhten Verschleißes (Phase III) für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 50 nm bei den drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan (schraffierte Werte).

Für die Komposit-Systeme mit den ZrO_2 -Partikeln der Primärpartikelgröße von 100 nm sind die Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} in Bild 5.17 zu sehen, wobei wieder die Werte der ungefüllten Probe mit angegeben sind. Für die Werte von μ_{II} wurden mit Werten zwischen $\mu_{II} = 0,18$ und $0,19$ für alle Füllgrade praktisch gleiche Reibungskoeffizienten gemessen. Sie lagen damit 26 % über dem μ_{II} -Wert des ungefüllten Polyurethan-Systems. Während der zweiten stationären Phase ist bei Werten von $\mu_{III} = 0,47$ und $0,48$ zunächst noch keine signifikante Veränderung des Reibungskoeffizienten zu beobachten. Erst bei einem Füllgrad von 20 Gew.-% war eine Abnahme von μ_{III} auf einen Wert von $0,45$ zu beobachten. Demgegenüber besaß das ungefüllte System in der Phase III mit $\mu_{III} = 0,49$ einen höheren Wert als die gefüllten Systeme.

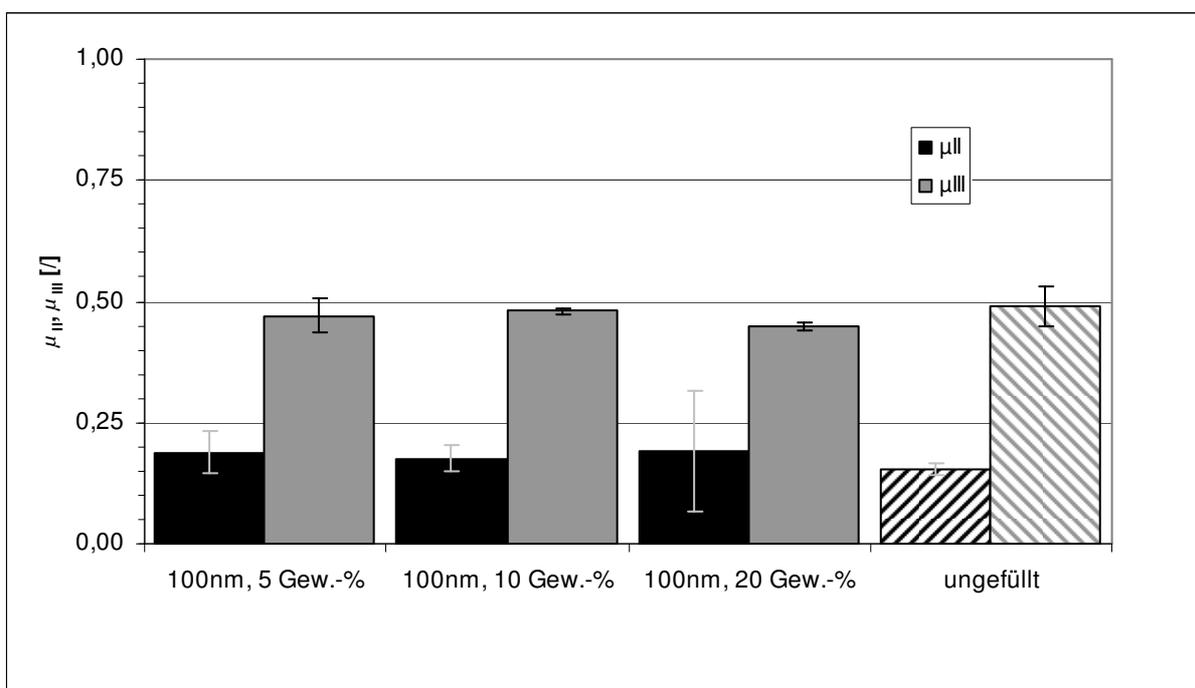


Bild 5.17: Reibungskoeffizienten μ_{II} während der ersten stationären Phase (Phase II) und μ_{III} während der zweiten stationären Phase des erhöhten Verschleißes (Phase III) für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 100 nm bei den drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan (schraffierte Werte).

Aus Bild 5.15 bis Bild 5.17 geht hervor, dass mit zunehmender Partikelgröße das Niveau des Reibungskoeffizienten μ_{II} der ersten stationären Phase anstieg. Gleichzeitig war zu sehen, dass dabei der Einfluss des Partikelgehaltes auf den Reibungskoeffizienten abnahm, da bei einer Partikelgröße von 10 bzw. 50 nm ein ansteigender Verlauf in μ_{II} zu beobachten war, bei einer Partikelgröße von 100 nm sich dagegen ein gleichbleibendes Niveau einstellte. Für alle ZrO_2 -Systeme war dabei mit steigendem Füllgrad eine Zunahme der Standardabweichungen zu beobachten. Gleichzeitig war dabei zu sehen, dass der Wert des Reibungskoeffizienten μ_{II} der gefüllten Systeme gegenüber dem μ_{II} -Wert des ungefüllten Polyurethans zunahm. Demgegenüber war bei steigender Partikelgröße eine Abnahme des Reibungskoeffizienten

μ_{III} festzustellen, welcher für kleine Partikelgrößen von 10 und 50 nm Größe oberhalb, bei einer Größe von 100 nm unterhalb des Niveaus des μ_{III} -Wertes für das ungefüllte Polyurethan-System lag. Ein Vergleich der Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} für alle untersuchte ZrO_2 -Polyurethankomposite sowie für das ungefüllte Polyurethan ist in Bild 5.18 und Bild 5.19 zu sehen.

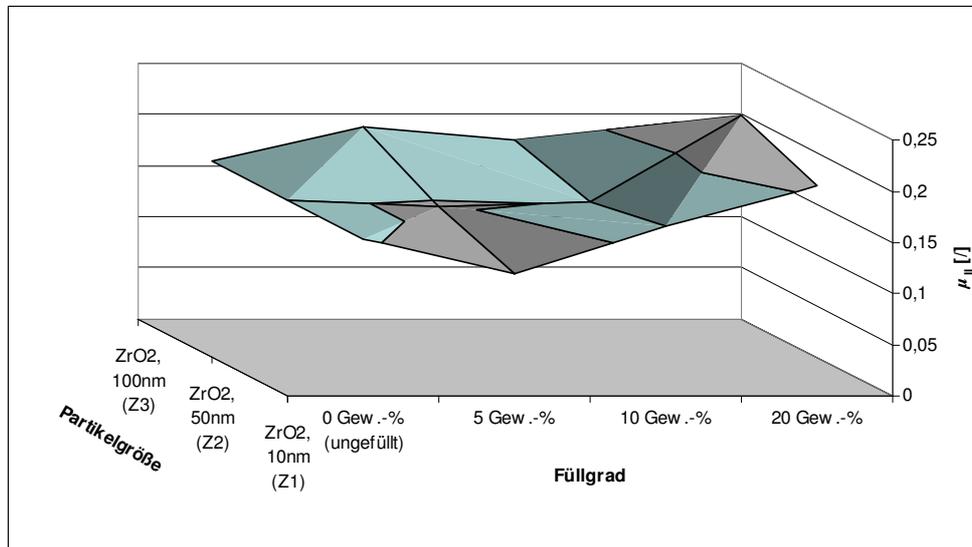


Bild 5.18: Gegenüberstellung der Reibungskoeffizienten μ_{II} der ersten stationären Verschleißphase für alle untersuchte ZrO_2 -Polyurethan-Komposite und für das ungefüllte Polyurethan (links im Bild).

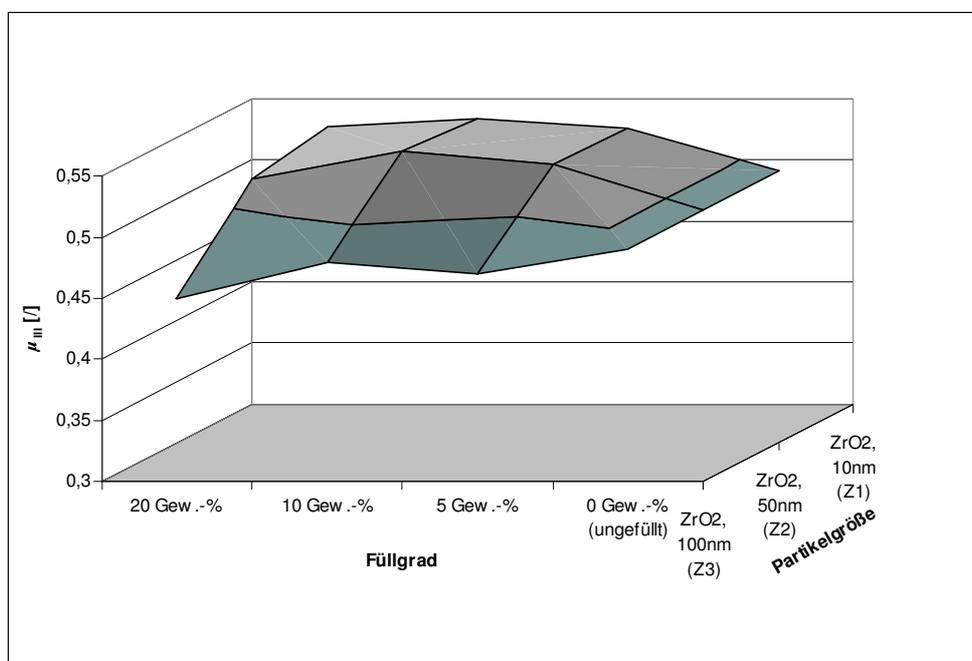


Bild 5.19: Gegenüberstellung der Reibungskoeffizienten μ_{III} der zweiten stationären Verschleißphase für alle untersuchte ZrO_2 -Polyurethan-Komposite und für das ungefüllte Polyurethan (rechts im Bild).

Da zur Beurteilung der Verschleißeigenschaften die Verschleißbeständigkeit von Interesse war, wurden die Verschleißwege der ersten stationären Phase, s_{II} , untersucht. Die Ergebnisse für die ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit dem Pulver der Qualität Z1 sind in Bild 5.20 zusammen mit dem ungefüllten Polyurethan dargestellt. Darin war für das Komposit mit 5 Gew.-% ein s_{II} -Wert von 65 m ermittelt worden. Mit zunehmendem Füllgrad war eine Abnahme bis auf $s_{II} = 26$ m zu beobachten. Für das ungefüllte Material wurde ein Verschleißweg von 223 m ermittelt.

Bild 5.20 zeigt weiterhin, dass nur für die Nanokomposite mit 10 Gew.-% an ZrO_2 ein Einlaufweg ermittelt werden konnte, welcher 5 m betrug. Für die übrigen Systeme ließ sich ein s_I -Weg nicht feststellen. Auf die Untersuchung des Run-in wird in Kap.5.2.5, näher eingegangen.

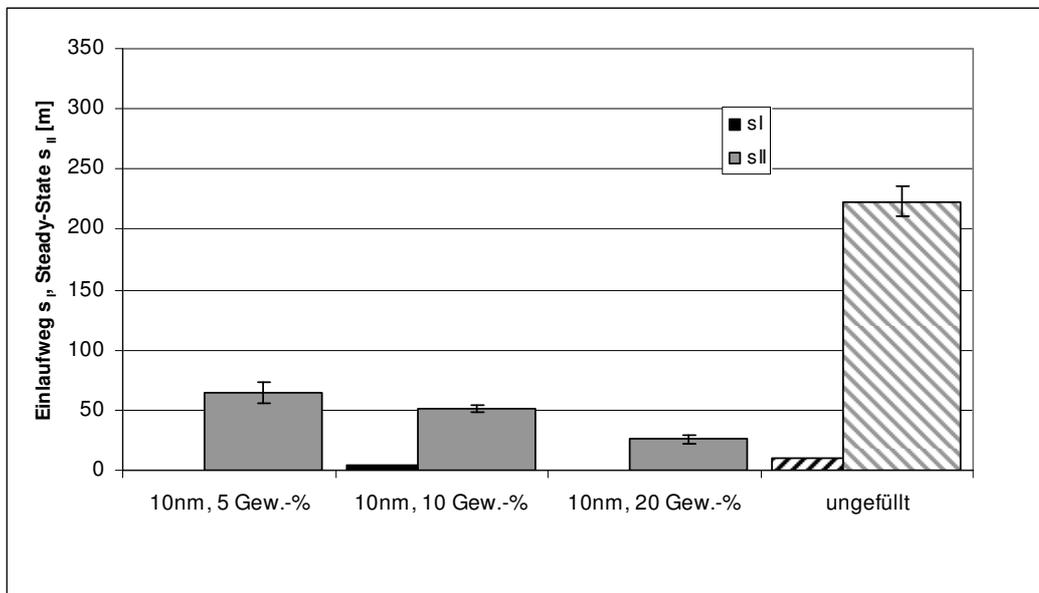


Bild 5.20: Einlaufweg s_I zu Beginn des Versuchs und Verschleißweg mit konstantem Verschleiß s_{II} für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 10 nm bei jeweils drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan (schraffierte Werte).

Bild 5.21 zeigt, dass bei steigendem Partikelgehalt an Polyurethan-Nanokompositen mit einer ZrO_2 -Partikelgröße von 50 nm (Pulverqualität Z2) eine lineare Abnahme des Verschleißweges von 180 m auf 53 m zu erkennen war. Der Vergleich mit der ungefüllten Probe zeigt, dass alle Komposite einen kleineren s_{II} -Weg aufwiesen als das ungefüllte System. Für die Komposite mit 5 und 10 Gew.-% Partikelgehalt konnte ein Einlaufweg festgestellt werden, welcher ebenfalls mit steigendem Partikelgehalt abnahm, und zwar von 15 auf 7 m. Für das Komposit mit einem Partikelgehalt von 20 Gew.-% konnte kein s_I -Weg bestimmt werden.

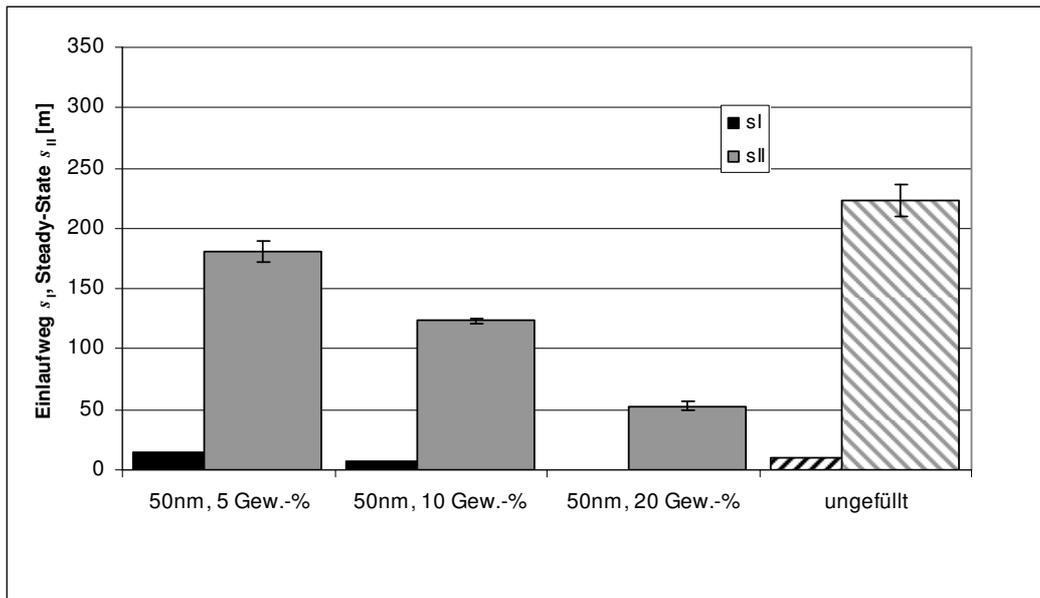


Bild 5.21: Einlaufweg s_I zu Beginn des Versuchs und Verschleißweg mit konstantem Verschleiß s_{II} für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 50 nm bei jeweils drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan (schraffierte Werte).

Bild 5.22 zeigt die Einlaufwege s_I und die Verschleißwege s_{II} der ersten stationären Phase für die Komposite mit dem Pulver der Qualität Z3. Die Verschleißwege s_{II} nehmen mit steigendem Partikelgehalt ab, und zwar von 256 m für einen Partikelgehalt von 5 Gew.-% auf einen Wert von 47 m bei 20 Gew.-% ZrO_2 . Weiterhin war zu sehen, dass für alle drei Füllgrade ein Einlaufweg s_I ermittelt werden konnte, welcher mit zunehmendem Füllgrad von 10 auf 15 m anstieg.

Bild 5.20 bis Bild 5.22 machen deutlich, dass mit zunehmender Partikelgröße der Verschleißweg s_{II} der ersten stationären Phase zunahm. Eine Erhöhung des Partikelgehalts bewirkte eine Abnahme des s_{II} -Wertes. Eine Zunahme der Partikelgröße bewirkte zudem, dass das Material den Einlaufweg deutlicher erkennen ließ. Bei einem Vergleich der Verschleißwege der Komposite mit den Ergebnissen für das ungefüllte Polyurethan ist hervorzuheben, dass für das gefüllte System mit 5 Gew.-% Partikelgehalt längere Verschleißwege s_{II} ermittelt werden konnten als für das ungefüllte Polyurethan. Dagegen erreichte das ungefüllte Material gegenüber den Kompositen mit 10 und 20 Gew.-% Partikelgehalt längere Verschleißwege.

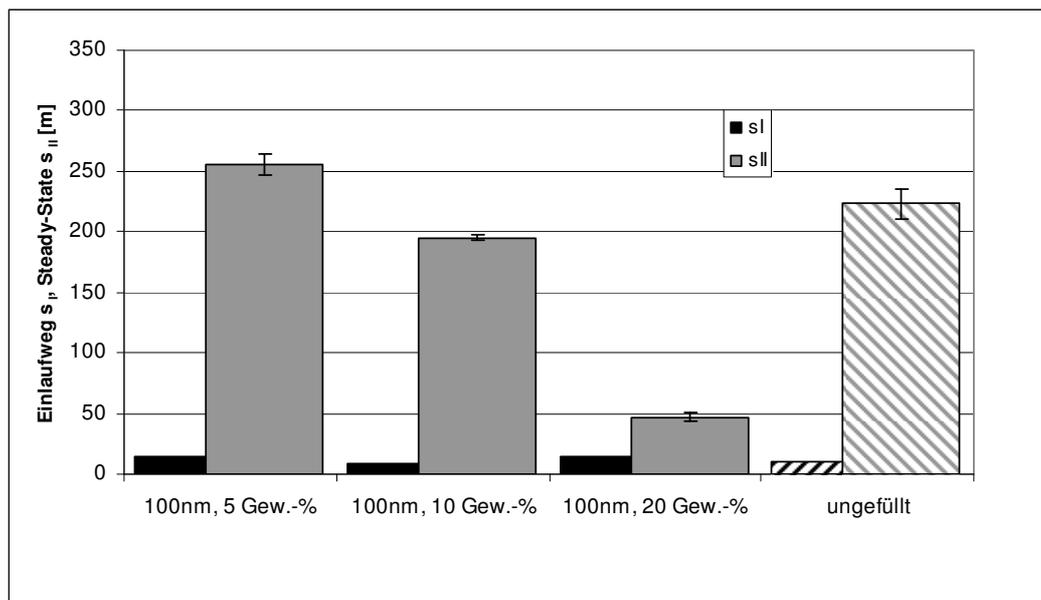


Bild 5.22: Einlaufweg s_I zu Beginn des Versuchs und Verschleißweg mit konstantem Verschleiß s_{II} für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 100 nm bei jeweils drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan (schraffierte Werte).

Bild 5.23 visualisiert den Vergleich der Verschleißwege s_{II} für alle untersuchten Polyurethansysteme. Dabei ist das Niveau von s_{II} durch die drei schraffierten Säulen links dargestellt, um es jeder Partikelart gegenüberstellen zu können. Es ist deutlich zu erkennen, wie der Verschleißweg zum einen über dem ansteigenden Füllgrad, zum anderen mit abnehmender Partikelgröße abnahm.

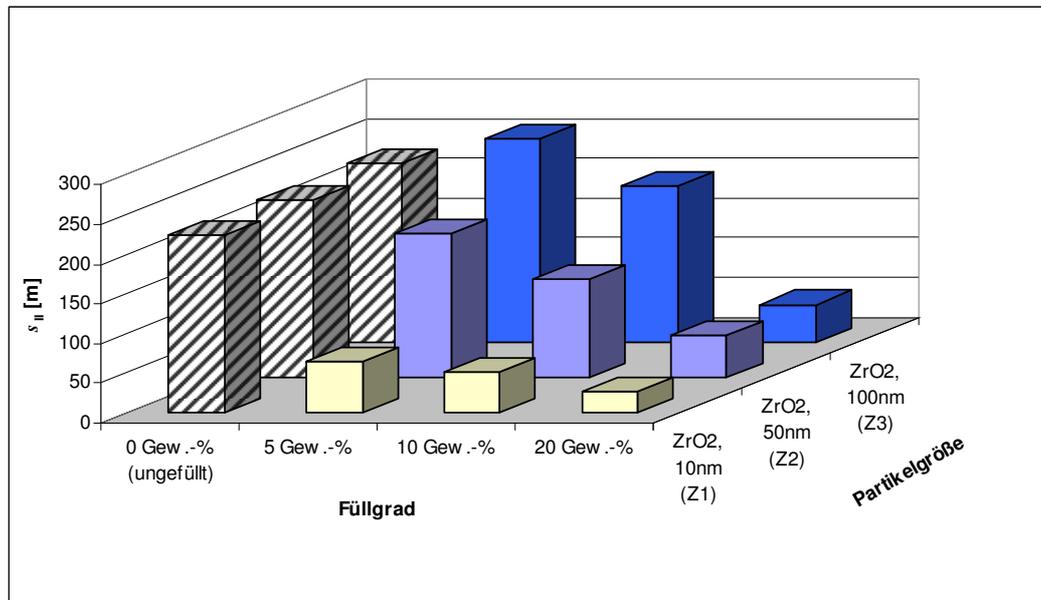


Bild 5.23: Gegenüberstellung der Verschleißwege s_{II} der ersten stationären Verschleißphase für alle untersuchten ZrO₂-Polyurethan-Komposite und für das ungefüllte Polyurethan.

Die oben dargestellten Ergebnisse finden sich in den Aufnahmen mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) bestätigt, die von der Verschleißspur an jeder Probe aufgenommen wurden (Bild 5.24 - Bild 5.27).

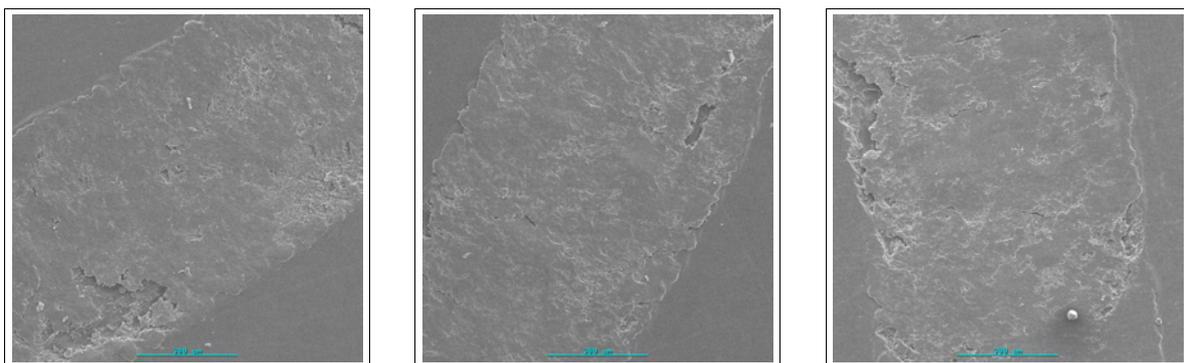


Bild 5.24: Verschleißspuren an drei ZrO₂-Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 10 nm). Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 300 µm.

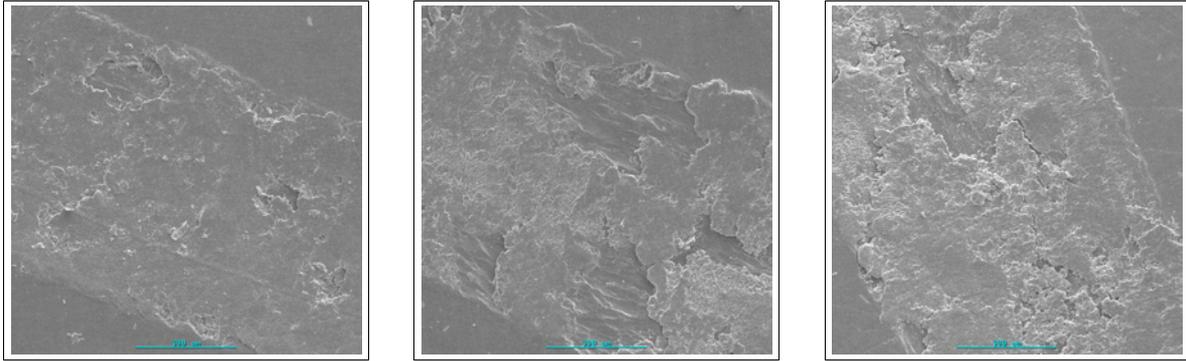


Bild 5.25: Verschleißspuren an drei ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 50 nm). Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 300 μm .

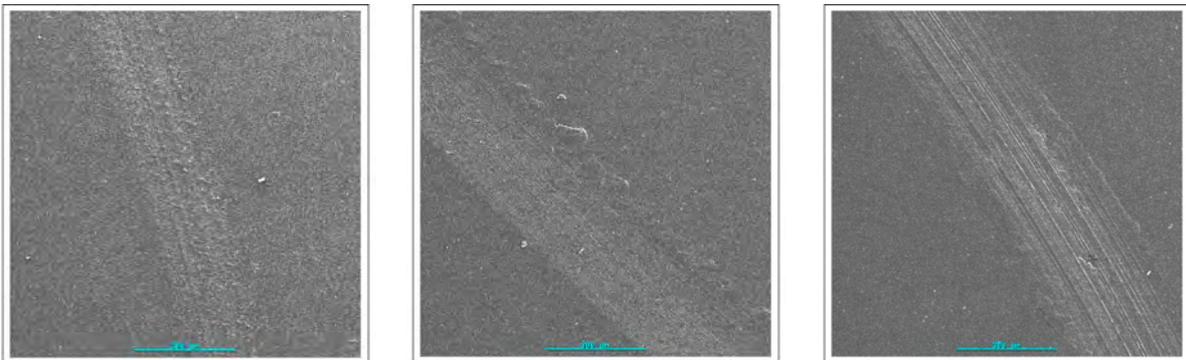


Bild 5.26: Verschleißspuren an drei ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 100 nm). Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 300 μm .

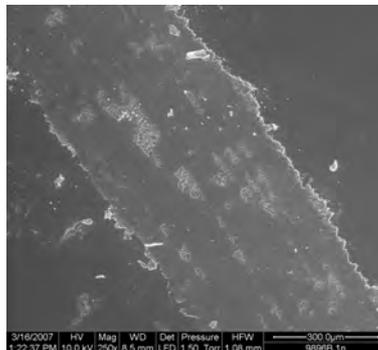


Bild 5.27: Verschleißspur des ungefüllten Polyurethansystems. Länge des Maßstabs: 300 μm .

Bild 5.24 zeigt für die Z1-Komposite mit zunehmendem Partikelgehalt eine zunehmende Zerrüttung der Oberfläche, bei der mit dem steigenden Partikelgehalt vermehrt Risse in der Oberfläche der Verschleißspur auftraten. Dieses Erscheinungsbild setzt sich für die Z2-Komposite fort (Bild 5.25), wobei aus den Aufnahmen ersichtlich ist, dass der Grad der Zerrüttung gegenüber den Z1-Kompositen zunahm. Durch die dadurch entstehende rauere Oberfläche wird ein höherer Verschleiß begünstigt, was sich in einer Zunahme des Verschleißes ausdrückte.

Demgegenüber zeigten die Komposite mit den Z3-Partikeln (Bild 5.26) nur relativ schwach erkennbare Verschleißspuren, weshalb für sie ein niedriger Verschleiß resultierte.

Das ungefüllte System (Bild 5.27) ließ eine breitere Verschleißspur erkennen als es bei den Kompositen mit 100 nm großen Partikeln der Fall war. Diese breitere Spur war auf einen hohen Verschleiß des ungefüllten Systems in der zweiten stationären Phase zurückzuführen, welcher oberhalb derjenigen der Z3-Komposite lag. Die breite Spur der Z1- und Z2-Komposite war durch die Abnahme der Verschleißwege s_{II} in der ersten stationären Phase bzw. der Zunahme der Verschleißwege s_{III} gegenüber dem ungefüllten System zu erklären. Bild 5.28 quantifiziert die Verschleißbreiten.

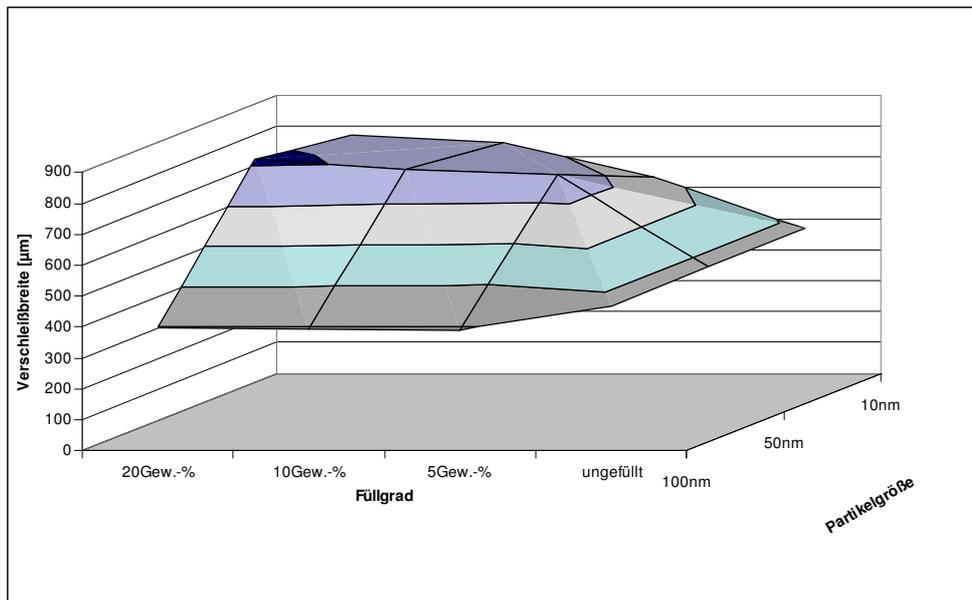


Bild 5.28: Einfluß des Füllgrades und der Partikelgröße auf die Verschleißbreite.

Zur Auswertung der Versuche war es erforderlich, den Verschleißkoeffizienten $k_s = W_v / (F_n \cdot s)$ zu bestimmen (W_v : Verschleißvolumen). Am Ende der Versuche wurde daher an den Proben mit Hilfe eines Profilometers Tencor P10 das Verschleißprofil A_v vermessen und damit das Verschleißvolumen $W_v = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot A_v$ ermittelt (R : Verschleißradius). Aufgrund der Verschleißphasen II und III sollte nun anstelle eines Verschleißkoeffizienten für den gesamten Verschleißweg eine Wertung vorgenommen werden, mit der sich das Verschleißverhalten für die einzelnen Verschleißphasen getrennt beurteilen ließ. Hierfür wurde unter Anwendung der Gl.(2), S.37, das Verschleißvolumen $W_{v,II}$ am Ende der ersten stationären Phase bestimmt. Damit war es nun möglich, sowohl für die erste als auch für die zweite stationäre Phase einen Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ bzw. $k_{s,III}$ anzugeben. Mit Hilfe des bilinearen Ansatzes, Gl.(5) (S.37) konnte durch Gewichtung von $k_{s,II}$ und $k_{s,III}$ auf ihre jeweiligen Verschleißwege ein Verschleißkoeffizient $k_{s,a}$ für den gesamten Verschleißweg s_{ges} errechnet werden.

In Bild 5.29 sind die Verschleißkoeffizienten für $k_{s,II}$ für die erste Steady-State-Phase und der Verschleißkoeffizient $k_{s,III}$ für die zweite stationäre Phase (erhöhter Verschleiß) sowie der

daraus ermittelte gesamte Verschleißkoeffizient $k_{s,a}$ zu sehen. In radialer Richtung ist die Achse für den Verschleißkoeffizienten logarithmisch aufgetragen, über dem Umfang sind die geprüften Polyurethansysteme in Uhrzeigerichtung nach Partikelgröße aufgetragen. Dabei sind die Partikelgrößen auf dem 10-Eck in ihre Füllgrade von 5, 10 und 20 Gew.-% unterteilt. Das ungefüllte Polyurethansystem ist oben im Diagramm eingetragen.

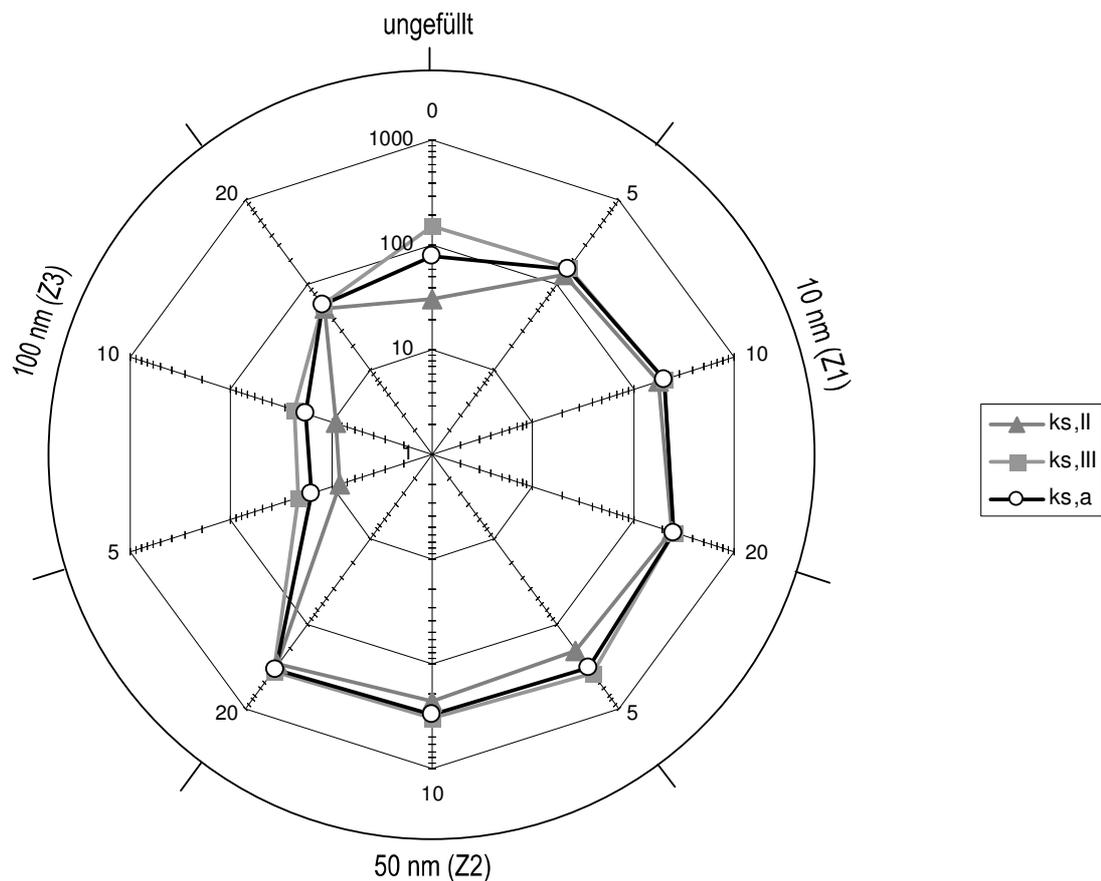


Bild 5.29: Logarithmische Darstellung der Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$, $k_{s,III}$ und $k_{s,a}$ der untersuchten Systeme (radial) über Partikelgröße auf dem äußeren Kreis und dem Partikelgehalt von 5, 10 und 20 Gew.-% auf dem 10-Eck.

Bild 5.29 zeigt, dass für die erste stationäre Phase (Phase II) für alle Materialsysteme sich ein niedrigerer Verschleißkoeffizient $k_{s,II}$ ergeben hat als für die Phase III mit $k_{s,III}$. Dabei ist zu sehen, dass der Verschleißkoeffizient $k_{s,II}$ bei allen drei Partikelgrößen mit zunehmendem Füllgrad ansteigt. Dagegen zeigte sich der Verschleißkoeffizient $k_{s,III}$ der zweiten stationären Phase als unempfindlich auf den Füllgrad. Der aus den beiden Koeffizienten $k_{s,II}$ und $k_{s,III}$ unter Gewichtung der Verschleißwege gebildet Wert $k_{s,a}$ wies teils einen gleich großen, teils einen niedrigeren Wert als $k_{s,III}$ auf. Dieses Verhalten deutet auf die Schwierigkeit hin, die bei einer Auswertung des Verschleißverhalten entsteht, wenn das Verschleißvolumen W_v nur auf den gesamten Verschleißweg bezogen wird und unterstreicht die Notwendigkeit, die Verschleißphasen getrennt voneinander zu betrachten.

Weiterhin zeigt Bild 5.29, dass das ungefüllte Polyurethan-System neben den Kompositen mit 5 und 10 Gew.-% an 100 nm großen Partikeln den niedrigsten Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ aufweist. Ein Vergleich des Verschleißverhaltens in der zweiten stationären Phase lässt dagegen erkennen, dass der $k_{s,III}$ -Wert des ungefüllten Systems auf einen Wert anstieg, der oberhalb der Komposite mit 100 nm großen Partikeln lag, aber noch unterhalb dem Niveau der Systeme mit den 10 und 50 nm großen Partikeln blieb.

Eine Erhöhung des Partikelgehaltes führte somit zu einer Erhöhung des Verschleißkoeffizienten. Der Reibweg s_{II} zu Versuchsbeginn wies mit steigendem Partikelgehalt und abnehmender Partikelgröße zunehmend kürzere Phasen auf, in denen das Material einen niedrigen Reibungskoeffizienten besaß. Aus der Abnahme im Gleitweg s_{II} war eine Verschlechterung der Verschleißbeständigkeit erkennbar.

Die Ergebnisse zeigen zum einen, dass eine Zunahme des Füllgrades die Komposite empfindlicher auf ein sprödes Versagen werden ließ, zum anderen, dass der Verschleiß mit zunehmender Partikelgröße zunächst zunahm, dann aber wieder abnahm. Weiterhin zeigte das ungefüllte Polyurethan ein ähnlich gutes Verschleißverhalten wie die Komposite mit den 100 nm großen Partikeln.

Die transmissionselektronischen Aufnahmen der Komposite (vergl. Bild 5.7 - Bild 5.9) zeigen zum einen mit zunehmendem Füllgrad eine stärkere Neigung der Partikel zur Agglomeration, zum anderen ist aber auch zu sehen, dass die Agglomerationsneigung mit der Partikelgröße zunahm. Vor diesem Hintergrund waren zur Interpretation dieser Ergebnisse zwei sich überlagernde Einflüsse auf das Verschleißverhalten zu beachten, nämlich die Partikelgröße und der Dispergierzustand.

Der Erwartung entsprechend nahm der Verstärkungseffekt bei den Kompositen mit einer Erhöhung der Partikelgröße von 10 auf 50 nm ab. Da mit zunehmender Partikelgröße bis 100 nm der Agglomerationsgrad zunahm, nahmen die Wechselwirkungskräfte zwischen Oberflächenmodifikator und Polyurethanmatrix so weit ab, dass die Komposite mit den 100 nm großen Partikeln ein ähnliches Verschleißverhalten wie das ungefüllte Polyurethan zeigten. Dies bedeutet, dass bei Kompositen mit den großen 100 nm-Partikeln auch die Ausdehnung der Volumenbereiche zunahm, die nicht von Partikeln erfüllt waren. Diese Bereiche entsprachen dann dem ungefüllten Polyurethansystem, welches wiederum sehr gute Verschleißwerte in der ersten stationären Phase erbracht hatte.

Weiterhin bildete sich bei kleinen Partikeln eine höhere Vernetzungsdichte zwischen Partikeln und Matrixmaterial aus als bei großen Partikeln, d.h., dadurch war zu erwarten, dass Härte, Festigkeit und Sprödigkeit zunehmen. Ungefülltes Material ließ dagegen erwarten, dass es eine höhere elastische Dehnung aufweisen würde als die Komposite, da diese nicht durch die Wechselwirkungskräfte zwischen Polyurethanmatrix und Partikeln aufgenommen

werden mußten. Diese höhere Elastizität ist erforderlich, um die Scherenergie in den oberflächennahen Bereichen während des Verschleißvorganges besser absorbieren zu können, ohne dass es zu einer Materialtrennung kommt. So verliehen die großen ungefüllten Bereiche der Z3-Komposite mit 5 und 10 Gew.-% Füllgrad dem Material eine hohe Elastizität, gleichzeitig trugen die Partikel zu einer Erhöhung der Härte und damit zu einer Verbesserung der Verschleißigenschaften bei, wodurch der Verschleißkoeffizient des ungefüllten Materials übertroffen werden konnte. Strukturell deutet der zunehmende Agglomerationsgrad der Z3-Komposite auf eine Abnahme der Wechselwirkungskräfte zwischen Oberflächenmodifikator und Partikel bzw. Polyurethanmatrix hin. Dadurch ließ sich wiederum das ähnliche Materialverhalten dieser Komposite und des ungefüllten Polyurethans verstehen, da eine Zunahme in der Agglomeration die spezifische Oberfläche reduziert, wodurch weniger Oberflächenmodifikatoren an die Partikel anbinden konnten, somit nahm auch die Zahl der Modifikatormoleküle ab, welche mit der Matrix wechselwirken konnten.

Das ungefüllte Polyurethan wies neben dem niedrigen Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ einen hohen $k_{s,III}$ -Wert auf. Dieser Unterschied zwischen den beiden Verschleißkoeffizienten war für das ungefüllte Material größer als für die Komposite. Grund für diesen hohen Wert war ein rasches Versagen in der zweiten stationären Phase, da das Material ermüdete und daher nun die eingetragene Scherenergie zur Verschleißpartikelbildung umsetzte. Dagegen wiesen die Komposite mit den 100 nm großen Partikeln auch in der zweiten stationären Phase noch einen niedrigeren Verschleißkoeffizienten als das ungefüllte Material auf. Offenbar war ihre partikuläre Verstärkung auch hier noch in der Lage, den Verschleißprozeß der Komposite gegenüber dem ungefüllten Polyurethan langsamer verlaufen zu lassen. Dagegen erreichten die $k_{s,III}$ -Werte der Komposite mit den 10 und 50 nm großen Partikeln höhere Werte als das ungefüllte Polyurethan.

Eine Zunahme des Verschleißkoeffizienten bei zunehmendem Füllgrad bedeutet, dass die Partikelanbindungen an die Polyurethanmatrix die auftretenden Scherkräfte bei hohen Füllgraden nicht derart aufnehmen konnten, um den beabsichtigten Verstärkungseffekt wirksam werden zu lassen. Dieses Verhalten wies auf eine unzureichende Wechselwirkung der Oberflächenmodifikatoren mit der Polyurethanmatrix hin, da mit steigendem Füllgrad die Komposite steifer wurden, wodurch ihr elastischer Dehnungsbereich abnahm bzw. die Spannungen im Material durch die Scherbeanspruchung zunahm. Dadurch kommt es bei einer Zunahme des Füllgrades zu einer Zunahme im Verschleißkoeffizienten.

5.2.5 Linienförmiger Verschleiß mit vorhergehendem Run-in

Die in Kap.5.2.4 dargestellten Ergebnisse zu den Ball-on-Disk-Versuchen an ZrO_2 -Nanokompositen warfen nun die Frage auf, ob sich durch eine Erweiterung des Versuchsablaufs, bei der dem Versuch ein Einlaufen des Materials unter niedriger Last vorgeschaltet würde, das Verschleißverhalten der untersuchten Stoffsysteme verbessern ließe. Da aus dem Stand der Technik hervorging, dass das Einlaufen des Materials zu Versuchsbeginn (Run-in) wesentlichen Einfluss auf das Verschleißverhalten hat, wurde daher nun vor dem eigentlichen Versuch die Probe während 1000 Zyklen laufen gelassen, bei denen sie nur mit 1 N Normallast belastet wurde, was 20 % der danach folgenden Normallast von $F_n = 5$ N entsprach. Dieser Versuchslauf sollte dazu dienen, die Probenoberfläche einzuebnen und dadurch bessere Versuchsstartbedingungen zu schaffen, die das Verschleißverhalten verbessern sollten.

An die 1000 Zyklen schloss sich ein Versuch mit einer Normallast von 5 N Normallast und einem Gleitweg von 10.000 Zyklen an. Die Werte für die Normallast und die Zykluszahl entsprachen denen aus den Versuchen ohne Run-in.

Der Run-in bildet die erste Phase des Verschleißvorgangs (Phase I). In den Versuchen aus Kap.5.2.4 ließ sich nachfolgend der Verschleißweg in zwei stationäre Phasen unterteilen, welche durch eine Änderung im Verhalten des Reibungskoeffizienten gekennzeichnet waren (Phase II und III). Während der ersten stationären Phase beobachtete man einen „glatten“ Verlauf der Reibungskoeffizientenkure, d.h., es traten keine starken Reibkraftreaktionen auf. Mit Beginn der zweiten stationären Phase trat ein erhöhter Verschleiß ein, was durch heftige Oszillationen in der Reibungskoeffizientenkurve angezeigt wurde.

Die Auswertung der Versuche konzentrierte sich auf die erste stationäre Phase. In Anlehnung an die Versuche ohne Run-in sind die Kennwerte dieser Phase wieder mit „II“ gekennzeichnet. Zur Unterscheidung von den Messwerten aus den Versuchen ohne Run-in ist den Kennwerten aus den Run-in-Versuchen im Index zusätzlich ein „R“ hinzugefügt.

Der Run-in-Lauf ist geprägt durch starke Oszillationen im Reibungskoeffizienten. Diese Oszillationen sind auf das Einebnen von Rauheitsspitzen zurückzuführen, welche die Oberfläche vor Versuchsbeginn aufweist. Je nach Größe und Häufigkeit dieser Rauheitsspitzen kann durch sie das Versuchsergebnis beeinflusst werden, da sie sich auf das Gleitverhalten der sich kontaktierenden Körper, d.h. der Polyurethanprobe und der Verschleißkugel, auswirken. Durch das Run-in entsteht eine Spur auf der Probenoberfläche, welche eine geringere Rauheit aufweist als vor dem Run-in.

Bild 5.30 zeigt die Reibungskoeffizienten von ZrO_2 -Polyurethan-Nanokompositen mit den Partikeln der Qualität Z1 (Partikelgröße 10 nm) aus Ball-on-Disk-Versuchen nach einem vorhergehenden Run-in von 1000 Zyklen. Es ist deutlich zu sehen, wie die Reibungskoeffizienten mit zunehmendem Füllgrad von $\mu_{R,II} = 0,6$ auf 0,5 abnahmen. Dabei besaßen die Komposite höhere Reibungskoeffizienten als das ungefüllte Polyurethan, dessen Wert $\mu_{II,R} = 0,44$ betrug.

Der Wert des Reibungskoeffizienten $\mu_{III,R}$ der zweiten stationären Phase ist nicht explizit in der Grafik dargestellt. Der Grund hierzu ist, das gegenüber den Versuchen ohne vorhergehendes Run-in hier festzustellen war, dass es nach den 1000 Zyklen unter einer Normallast von 1 N nicht zu einem unterschiedlichen Niveau des Reibkoeffizienten in den Verschleißphasen II und III kam, sondern in beiden Phasen ein gleich hoher Reibungskoeffizient gemessen wurde. Daher fielen die Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ für alle Materialien höher aus als die μ_{II} -Werte in den Versuchen ohne Run-in-Lauf.

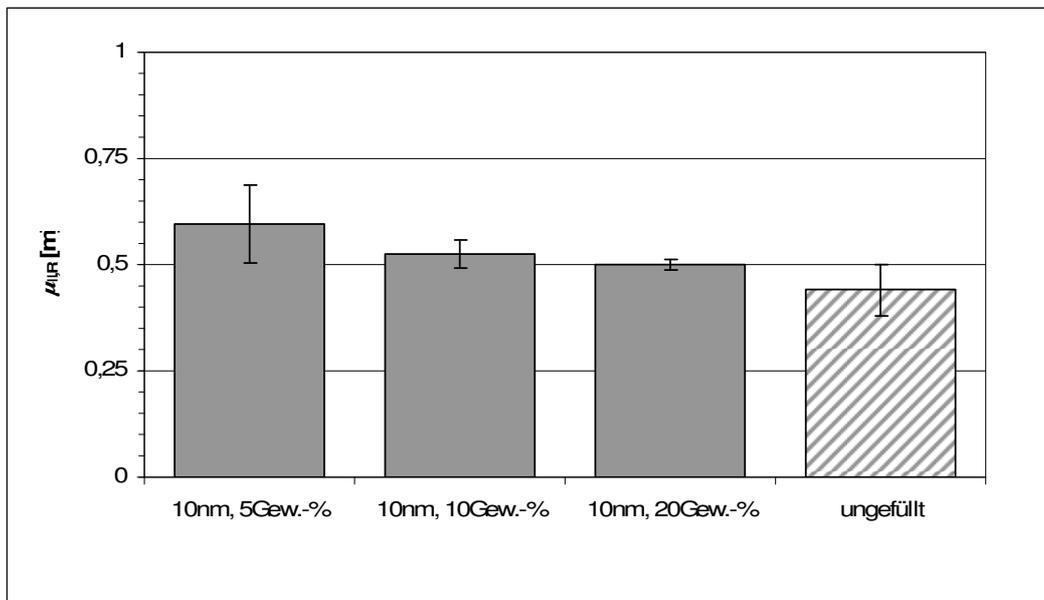


Bild 5.30: Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ nach Ball-on-Disk-Versuchen mit vorhergehendem Run-in von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen mit Primärpartikelgrößen von 10 nm (Qualität Z1) bei Partikelgehalten von 5, 10 und 20 Gew.-% sowie von einem ungefüllten Polyurethan.

Aus Bild 5.31 ist zu erkennen, dass der Reibungskoeffizient für die Komposite mit der ZrO_2 -Partikelqualität Z2 (Primärpartikelgröße 50 nm) bei einer Füllgraderhöhung von 5 auf 10 Gew.-% von 0,52 auf 0,5 abgenommen hat, bei einer weiteren Erhöhung des Füllgrades auf 20 Gew.-% sich jedoch kein weiterer Einfluss auf eine Veränderung des Reibungskoeffizienten feststellen ließ. Rechts im Bild ist der Wert von $\mu_{II,R} = 0,44$ für das ungefüllte Polyurethan zu sehen, dessen Reibungskoeffizient niedriger war als diejenigen der Komposite.

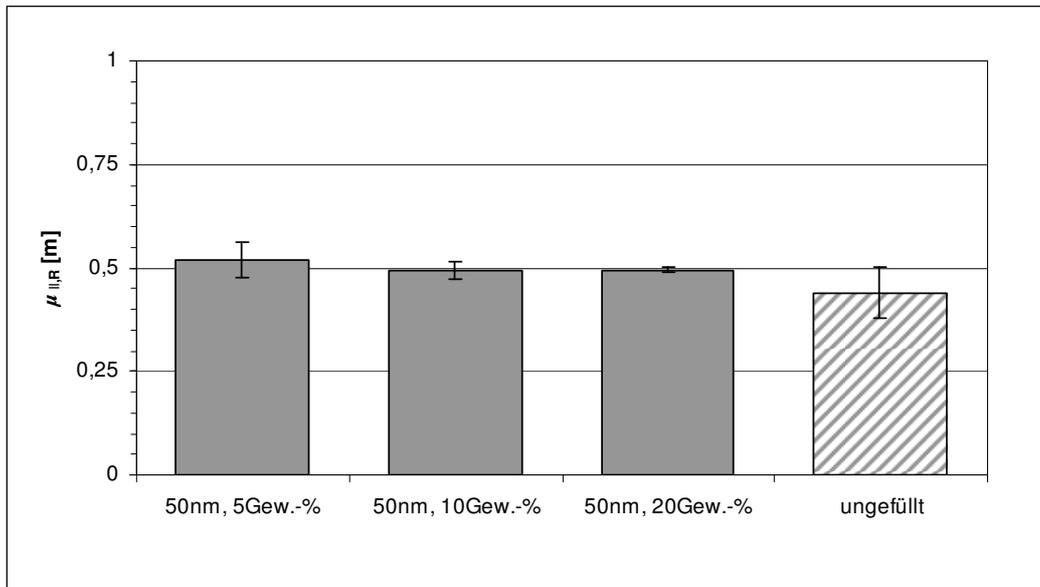


Bild 5.31: Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ nach Ball-on-Disk-Versuchen mit vorhergehendem Run-in von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen mit Primärpartikelgrößen von 50 nm (Qualität Z2) bei Partikelgehalten von 5, 10 und 20 Gew.-% sowie von einem ungefüllten Polyurethan.

Wie im Falle der Nanokomposite mit 10 nm großen Partikeln (vergl. Bild 5.30) kam es auch bei den Kompositen mit 50 nm großen Partikeln zu einem Reibungskoeffizienten, welcher für beide stationären Phasen auf gleichem Niveau verlief. Verglichen mit den Versuchen ohne vorhergehendes Run-in sind in Bild 5.31 die Reibungskoeffizienten daher auf höherem Niveau zu sehen.

Bild 5.32 zeigt die Reibungskoeffizienten der Komposite mit den Partikeln der Qualität Z3 (Primärpartikelgröße 100 nm) für die drei Partikelgehalte von 5, 10 und 20 Gew.-%. Daraus geht hervor, dass der Reibungskoeffizient bei den Füllgraden von 5 und 10 Gew.-% mit Werten von 0,49 bzw. 0,50 praktisch konstant blieb. Bei einem Partikelgehalt von 20 Gew.-% nahm der Reibungskoeffizient auf $\mu_{II,R} = 0,43$ ab und lag damit auf dem Niveau des ungefüllten Polyurethans ($\mu_{II,R} = 0,44$).

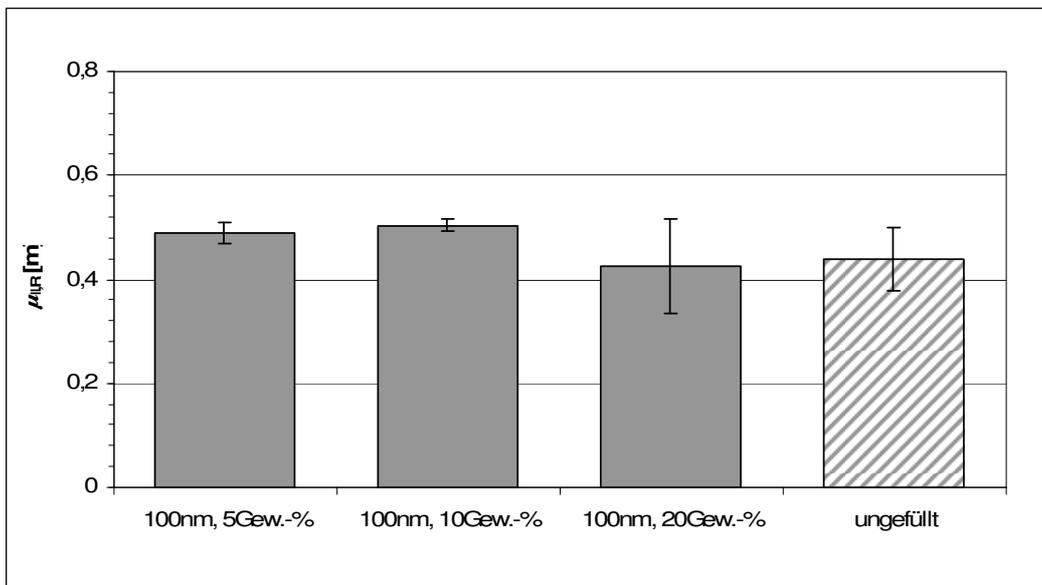


Bild 5.32: Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ nach dem Run-in von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen mit Primärpartikelgrößen von 100 nm (Qualität Z3) bei Partikelgehalten von 5, 10 und 20 Gew.-% sowie von einem ungefüllten Polyurethan.

Bild 5.33 fasst die Ergebnisse der Reibungskoeffizienten in einer Gegenüberstellung zusammen.

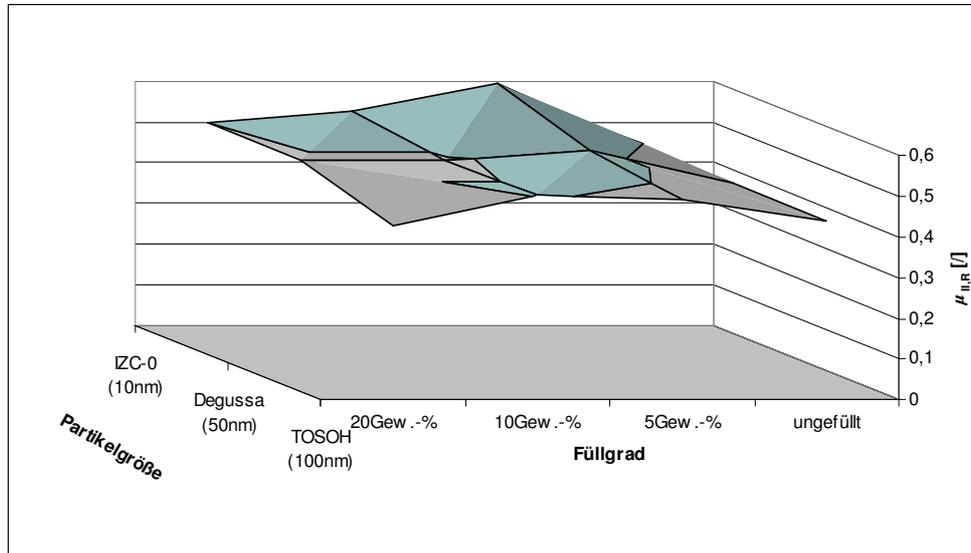


Bild 5.33: Gegenüberstellung der Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ nach Gleitverschleißversuchen mit vorhergehendem Run-in für die ZrO_2 -Polyurethan-Nanokomposite und für das ungefüllte Polyurethan.

Der Run-in von 1000 Zyklen bei einer Normallast von 1 N vor den Gleitverschleißversuchen bewirkte, dass die beiden stationären Phasen nicht mehr in zwei Niveaus des Reibungskoeffizienten zu unterscheiden waren. Stattdessen war für alle Materialsysteme zu beobachten, dass von Beginn des Gleitverschleißversuches mit einer Normallast von 5 N der Reibungskoeffizient ein höheres Niveau besaß als für die Werte von μ_{II} in den Versuchen ohne Run-in. Dabei zeigten die Komposite mit den 10 nm großen Partikeln den deutlichsten Einfluss des Partikelgehaltes auf die Reibungskoeffizienten, wogegen dieser Einfluss für die Komposite mit größeren Partikeln abnahm. Die Reibungskoeffizienten der Komposite mit den 100 nm großen Partikeln deuten auf das Niveau des ungefüllten Polyurethans.

In Bild 5.34 sind die Verschleißwege $s_{II,R}$ nach einem vorhergehenden Run-in für die Komposite mit den ZrO_2 -Partikeln der Qualität Z1 sowie für das ungefüllte Polyurethan dargestellt. Aus dem Bild ist zu entnehmen, dass der Verschleißweg bis zum Ende der ersten stationären Phase, s_{II} , mit 81 bzw. 80 m für die Partikelgehalte von 5 und 10 Gew.-% praktisch konstant blieb, bevor er bei einem Füllgrad von 20 Gew.-% auf 31,6 m abnahm. Demgegenüber wurde für das ungefüllte Polyurethan ein Verschleißweg $s_{II,R}$ von 181 m gemessen.

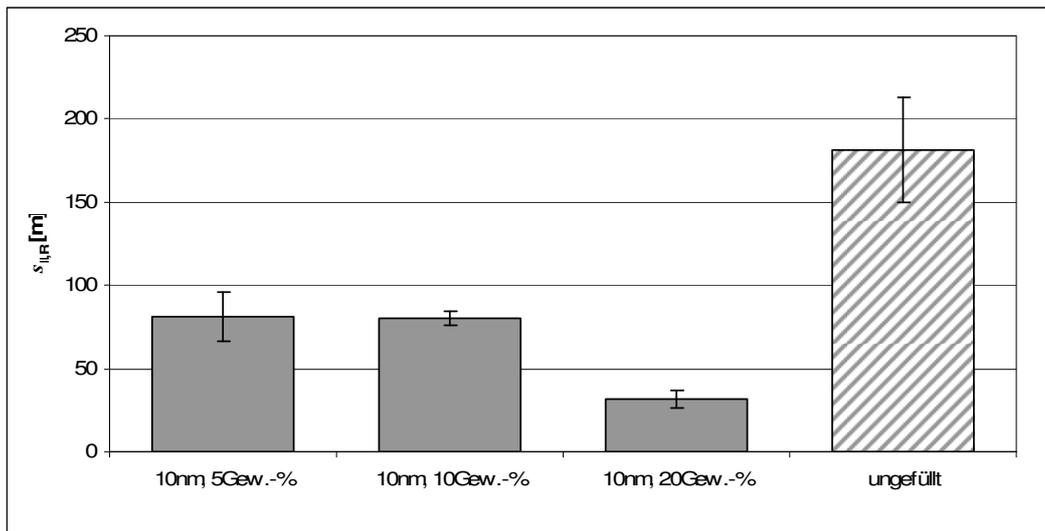


Bild 5.34: Verschleißwege $s_{II,R}$ nach dem Run-in von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen mit Primärpartikelgrößen von 10 nm (Qualität Z1) bei Partikelgehalten von 5, 10 und 20 Gew.-% sowie von einem ungefüllten Polyurethan.

Die Verschleißwege für die ZrO_2 -Komposite mit einer Partikelgröße von 50 nm sind in Bild 5.35 zusammen mit dem Wert des ungefüllten Polyurethans gezeigt. Zwischen den Füllgraden von 5 und 20 Gew.-% war eine Abnahme des Verschleißweges von 63,1 auf 47,9 m zu sehen. Die Untersuchung dieser Komposite zeigte, dass mit zunehmendem Füllgrad kein klarer Trendverlauf wie bei den Kompositen im vorigen Bild mit einer Partikelgröße von 10 nm zu beobachten war. So wurde bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% ein relativ niedriger Wert für den Verschleißweg $s_{II,R}$ von 63 m gemessen. Gleichzeitig fiel auf, dass es sowohl bei den Füllgraden von 5 als auch von 10 Gew.-% zu hohen Streuungen der Messwerte kam, was durch einen relativ großen Balken der Standardabweichungen angezeigt ist. Offenbar kam es hier zu Instabilitäten, deren Ursachen in Zusammenhang mit den Run-in-Parametern vermutet werden, da diese für das zu untersuchende Material empirisch festgelegt werden mußten. Da gleichzeitig aber nur ein begrenztes Materialkontingent zur Verfügung stand, konnten keine eingehenden Studien zur Ermittlung der Run-in-Parameter durchgeführt werden.

Verglichen mit dem Verschleißweg des ungefüllten Polyurethans von 181 m war festzustellen, dass die $s_{II,R}$ -Werte der Komposite kürzer ausfielen als für das unverstärkte Material.

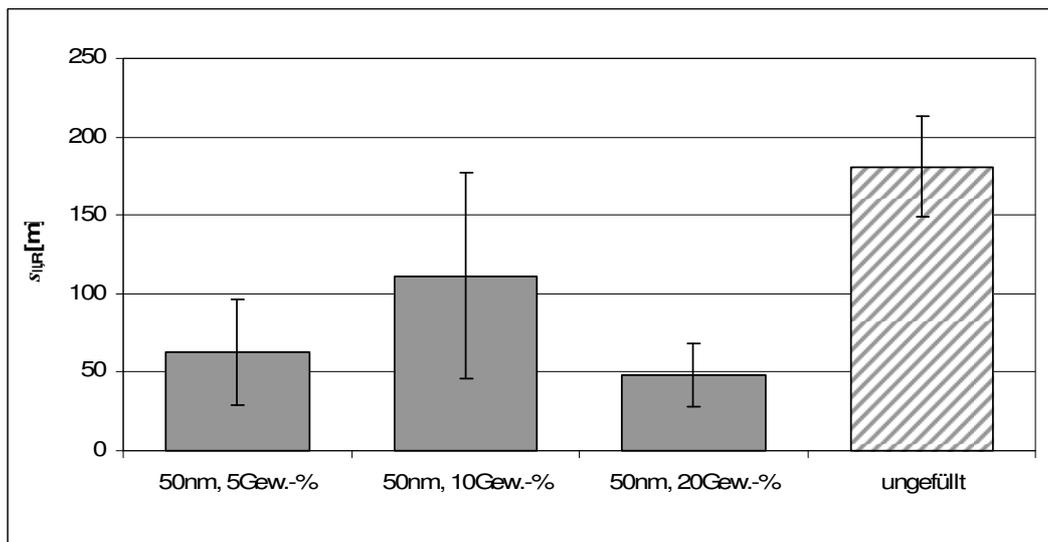


Bild 5.35: Verschleißwege $s_{II,R}$ nach dem Run-in von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen mit Primärpartikelgrößen von 50 nm (Qualität Z2) bei Partikelgehalten von 5, 10 und 20 Gew.-% sowie von einem ungefüllten Polyurethan.

Durch die Verwendung von 100 nm großen ZrO_2 -Partikeln konnte der Verschleißweg gegenüber dem ungefüllten Material übertroffen werden. Bild 5.36 zeigt hierzu die für diese Komposite ermittelten Verschleißwege $s_{II,R}$ neben dem des ungefüllten Polyurethans. Daraus ist unter Beachtung der Standardabweichungen ersichtlich, dass mit zunehmendem Füllgrad ein tendenzielle Abnahme des Verschleißweges $s_{II,R}$ zu beobachten war. Wie für die Komposite mit 50 nm großen Partikeln waren auch hier relativ hohe Fehlerbalken zu beobachten gewesen. Die im vorigen Absatz diskutierten Ursachen der Standardabweichungen durch die Run-in-Parameter deuten anhand der Ergebnisse für die Komposite mit den 100 nm großen Partikeln darauf hin, dass eine zunehmende Partikelgröße das Material sensibler auf die Wahl der Run-in-Parameter macht.

Bild 5.36 zeigt weiterhin den Verschleißweg für das ungefüllte Polyurethan, welcher 181 m betrug. Damit lag dieser zwischen denen der Komposite mit 5 und 10 Gew.-%.

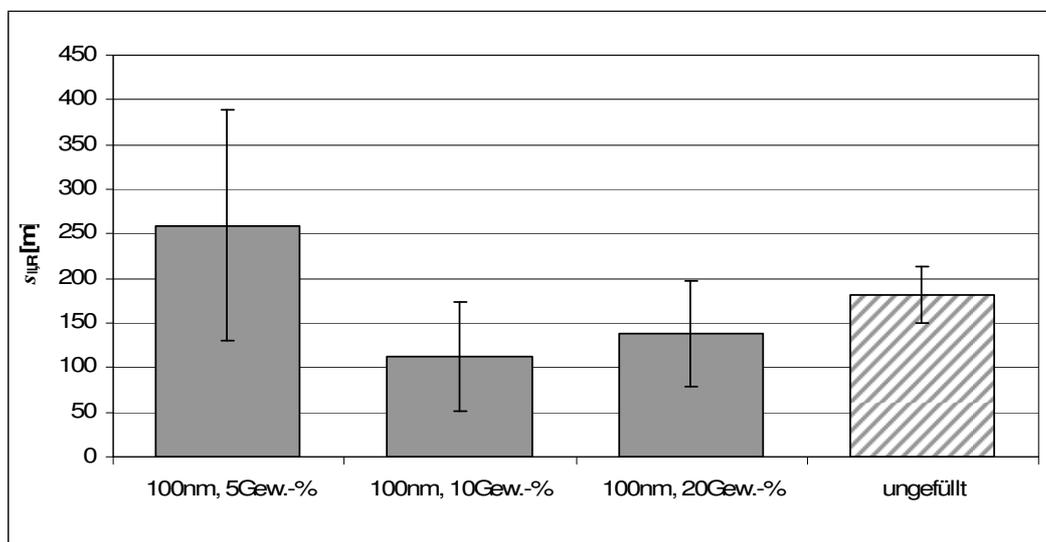


Bild 5.36: Verschleißwege $s_{II,R}$ nach dem Run-in von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen mit Primärpartikelgrößen von 100 nm (Qualität Z3) bei Partikelgehalten von 5, 10 und 20 Gew.-% sowie von einem ungefüllten Polyurethan.

In Bild 5.37 sind die Verschleißwege $s_{II,R}$ der ZrO_2 -Polyurethan-Nanokomposite und des ungefüllten Polyurethans (schraffiert) gegenübergestellt. Daraus geht hervor, dass ein zunehmender Füllgrad für die Komposite mit den 10 nm und 100 nm großen Partikeln zu einer Verringerung des Verschleißweges $s_{II,R}$ führte. Durch eine große Streubreite der Meßwerte bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% war dieser Trend bei den Kompositen mit 50 nm großen Partikeln jedoch nicht zu erkennen. Für die beiden Komposite mit 5 und 20 Gew.-% an 50 nm großen Partikeln war hingegen klar erkennbar, dass der Verschleißweg gegenüber den Kompositen mit 10 nm großen Partikeln abgenommen hat. Gleichzeitig zeigten diese beiden Z2-Komposite zwischen den Füllgraden von 5 und 20 –Gew.-% die geringste Änderung im Verschleißweg.

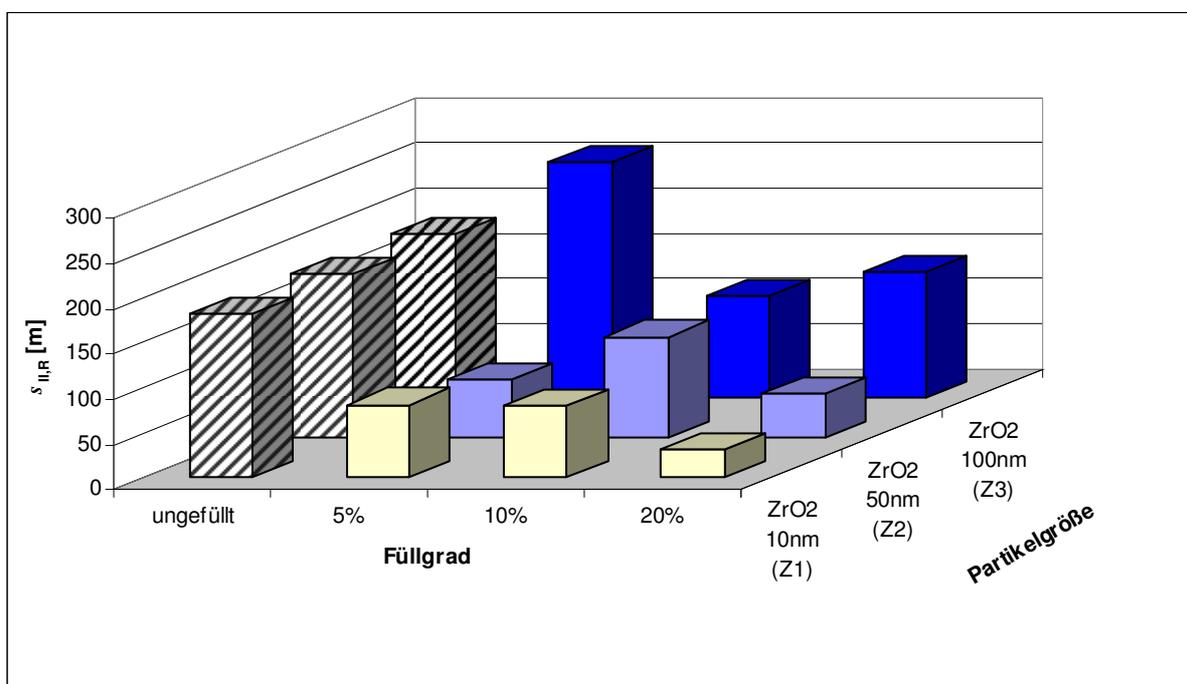


Bild 5.37: Gegenüberstellung der Verschleißwege $s_{II,R}$ nach Gleitverschleißversuchen mit vorhergehendem Run-in für die ZrO_2 -Polyurethan-Nanokomposite und das ungefüllte Polyurethan.

Zur optischen Beurteilung der Verschleißspur wurden lichtmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Die Aufnahmen für das Z1-Komposit zeigen in Bild 5.38 bei 5 Gew.-% eine relativ raue Oberfläche in der Verschleißspur. Die Spuren für 10 und 20 Gew.-% zeigen beide eine Oberfläche mit relativ geringer Rauheit. Weiterhin ist eine Verbreiterung der Spur mit zunehmendem Füllgrad erkennbar.

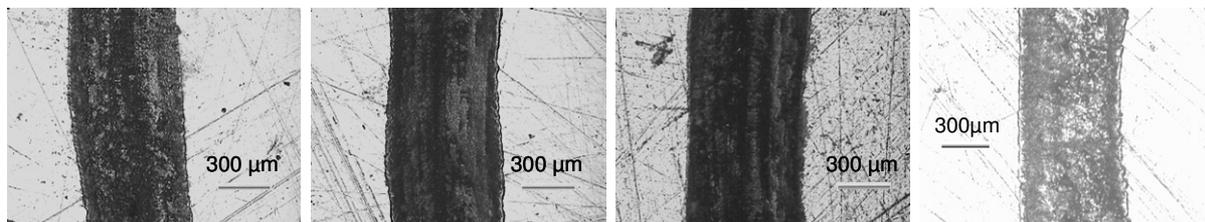


Bild 5.38: Verschleißspuren an drei ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 10 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach einem Ball-on-Disk-Test mit vorhergehendem Run-in. Die Partikelgehalte betragen von links nach rechts: 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-%, ungefüllt.

Die Komposite mit den Partikeln der Qualität Z2 ließen bei 5 und 10 Gew.-% Partikelgehalt Aufrauungen in der Verschleißspur erkennen (Bild 5.39). Bei dem Komposit mit 20 Gew.-% Partikelgehalt ist zu sehen, dass sich die entstandene Rauheit in der Verschleißspur gegenüber den beiden Kompositen mit den Füllgraden von 5 und 10 Gew.-% dieser Partikelqualität weiter erhöht hatte. Dabei hatte auch die Verschleißbreite zugenommen.

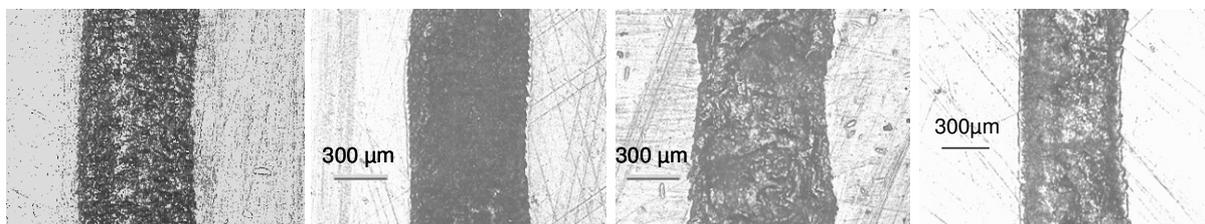


Bild 5.39: Verschleißspuren an drei ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 50 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach einem Ball-on-Disk-Test mit vorhergehendem Run-in. Die Partikelgehalte betragen von links nach rechts: 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-%, ungefüllt.

Die Aufnahmen in Bild 5.40 für die Komposite mit der Partikelqualität Z3 zeigen für die Füllgrade von 5 und 10 Gew.-% eine relativ glatte Oberfläche in der Verschleißspur. Für das Komposit mit 20 Gew.-% Partikelgehalt ist zu sehen, dass sich eine relativ raue Oberfläche gebildet hat. Insbesondere ist auch zu erkennen, dass die Verschleißbreite der Komposite mit 10 und 20 Gew.-% gegenüber dem Komposit mit 5 Gew.-% Füllgrad zugenommen hat.

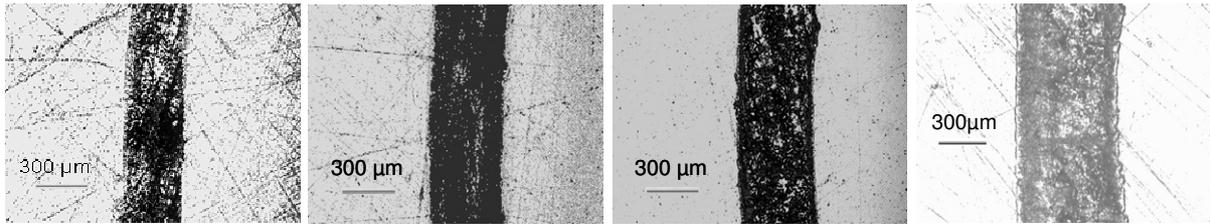


Bild 5.40: Verschleißspuren an drei ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 100 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach einem Ball-on-Disk-Test mit vorhergehendem Run-in. Die Partikelgehalte betragen von links nach rechts: 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-%, ungefüllt.

In Bild 5.38 bis Bild 5.40 ist rechts jeweils die Verschleißspur einer ungefüllten Probe gezeigt. Gegenüber den Bildern der Komposite kann man hieraus erkennen, dass die Breite der Verschleißspur des ungefüllten Polyurethans einen größeren Wert hat als die der Komposite mit 100 nm großen Partikeln, ihre Breite aber kleiner als die der Komposite mit 50 und 10 nm großen Partikeln ist.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen ließen sich durch die Messungen des Reibungskoeffizienten aus Bild 5.30 bis Bild 5.32 sowie der Verschleißwege $s_{II,R}$ aus Bild 5.34 bis Bild 5.36 bestätigen. Dabei nahm die Verschleißbreite mit abnehmendem Verschleißweg bei steigendem Füllgrad zu. Bild 5.41 stellt die Messwerte der Verschleißbreiten grafisch zusammen. Daraus ist ersichtlich, wie die Verschleißbreite für die Komposite mit den 10 nm großen Partikeln mit steigendem Füllgrad von 453 nm bis 601 nm zunahm. Mit 50 nm großen Partikeln änderte sich die Verschleißbreite von 623 auf 671 nm. Verwendete man dagegen Partikel mit einer Größe von 100 nm, so wurde eine Verschleißbreite gemessen, welche bei zunehmendem Füllgrad von 352 nm bis 423 nm nur sehr geringe Zunahmen zeigte.

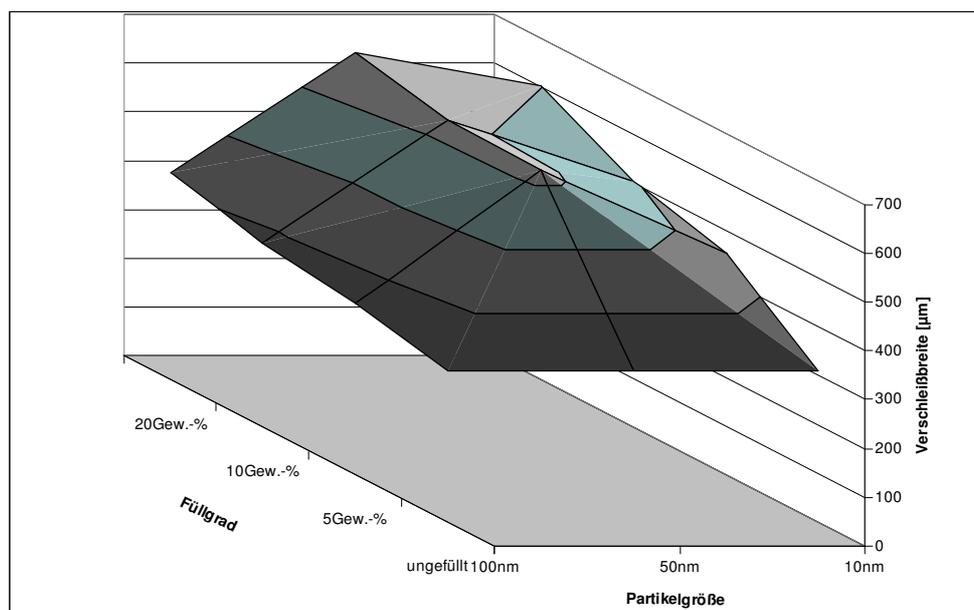


Bild 5.41: Einfluss des Füllgrades sowie der Partikelgröße auf die Verschleißbreite.

Im Falle der Komposite mit den 10 nm großen Partikeln war die Abnahme des Verschleißweges $s_{II,R}$ bei steigendem Füllgrad begleitet von einer Verbreiterung der Verschleißspur. Dabei nahm die Oberflächenrauheit mit einem abnehmenden Reibungskoeffizienten ab.

Die Verschleißspuren der Komposite mit den 50 nm großen Partikeln ließen erkennen, dass bei den Füllgraden von 5 und 10 Gew.-% ähnliche Rauheiten aufgetreten sind, dagegen nahm die Rauheit bei dem Komposit mit 20 Gew.-% weiter zu. Da der Reibungskoeffizient bei dieser Partikelart keinen signifikanten Füllgradeinfluss zeigte, ist dieses Ergebnis darauf zurückzuführen, dass der Verschleißweg $s_{II,R}$ bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% kürzer ausfiel als bei einem Füllgrad von 10 Gew.%. Das bedeutet, dass durch den niedrigen $s_{II,R}$ -Wert die darauf folgende zweite stationäre Phase, bei welcher ein erhöhter Verschleiß auftritt, länger ausfiel als für die Komposit-Proben mit 10 Gew.-%. Dadurch kam es zu einem längeren Verschleißweg heftiger Reibkraftreaktionen, was eine höhere Aufrauung der Oberfläche in der Verschleißspur bewirkte. Somit wurde für den Füllgrad von 5 Gew.-% ein niedrigerer Reibungskoeffizient gemessen als es der Erwartung entsprochen hätte.

Ein Vergleich der Verschleißbreiten in Bild 5.41 mit den Verschleißwegen $s_{II,R}$ in Bild 5.37 lässt aufgrund der hohen Standardabweichung der Komposite mit einem Füllgrad von 10 Gew.-% kein zur Verschleißbreite umgekehrtes Verhalten erkennen. Dagegen zeigt ein Vergleich der Verschleißbreiten mit den Reibungskoeffizienten, dass für beide Kenngrößen ein geringer Füllgradeinfluss zu beobachten war.

Vergleicht man weiterhin die Verschleißweglängen der Komposite in Abhängigkeit der Partikelgröße untereinander, so findet man die längsten Wege $s_{II,R}$ für die Komposite mit den 100 nm großen Partikeln. Damit bestätigt sich für diese Komposite der Zusammenhang des Verschleißweges zur Verschleißbreite, da diese Komposite die schmalsten Verschleißbreiten aufwiesen.

Aus den Messdaten des Verschleißweges und des Verschleißvolumens sowie der Normalkraft wurden die Verschleißkoeffizienten berechnet. Bild 5.42 zeigt hierzu für alle ZrO_2 -Komposite sowie für das ungefüllte Polyurethan die Werte der Verschleißkoeffizienten $k_{s,II,R}$ der ersten stationären Phase. Über dem äußeren Kreis sind die Stoffsysteme in ungefülltes Polyurethan und die Partikelgrößen Z1, Z2 und Z3 unterteilt. Die Einteilung nach der Partikelgröße untergliedert sich über dem Polygonzug in die Gewichtsanteile. Radial hierzu sind die Ordinaten des Verschleißkoeffizienten logarithmisch aufgetragen. Weiterhin zeigt Bild 5.42 zum Vergleich die Werte der Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ aus den Versuchen ohne vorhergehenden Run-in-Lauf, welche Bild 5.29 (S.71) entnommen sind.

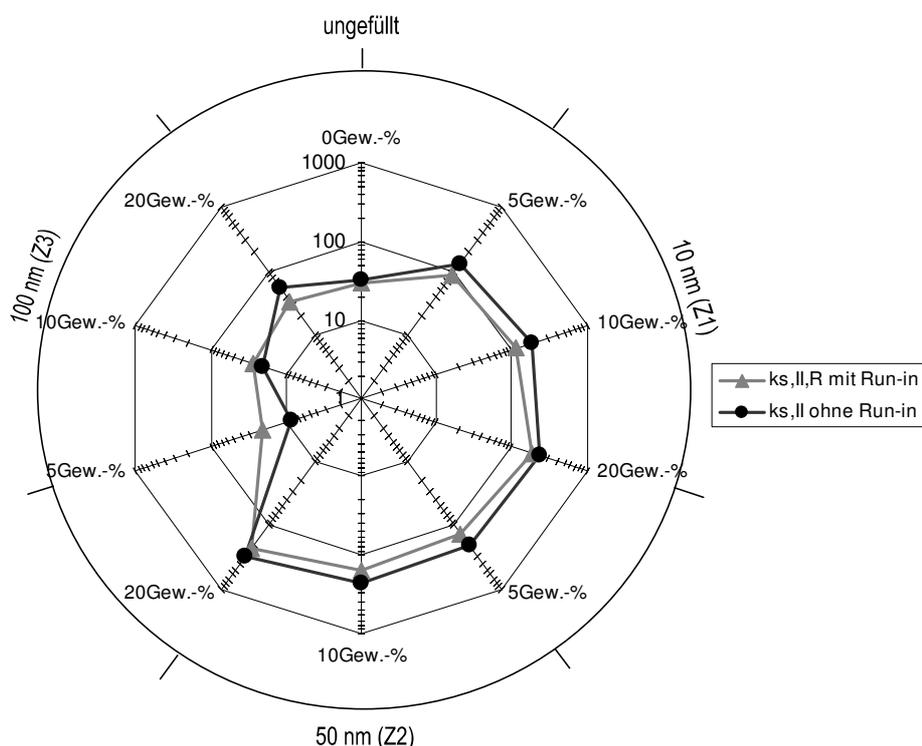


Bild 5.42: Vergleich der Verschleißkoeffizienten $k_{s,II,R}$ (mit vorhergehendem Run-in) und $k_{s,II}$ (ohne vorhergehenden Run-in) von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen und eines ungefüllten Polyurethans nach dem Ball-on-Disk-Test. Das verwendete ZrO_2 -Pulver hatte die Primärpartikelgrößen von 10 nm, 50 nm und 100 nm, und die Partikelgehalte betragen 5, 10 und 20 Gew.-%.

Bild 5.42 zeigt, dass für die Komposite mit der Partikelgröße 10 nm der Verschleißkoeffizient $k_{s,II,R}$ mit zunehmendem Füllgrad zunahm. Ebenso ist zu sehen, dass für alle drei Füllgrade in den Versuchen mit vorhergehendem Run-in ein niedrigerer Verschleißkoeffizient ermittelt wurde als in den Versuchen ohne Run-in. Dabei besaß $k_{s,II,R}$ bei 5 Gew.-% Partikelgehalt den Wert von $90 \frac{\mu m^3}{N \cdot mm}$, welcher bei 10 Gew.-% Partikelgehalt $111 \frac{\mu m^3}{N \cdot mm}$ und bei 20 Gew.-% $186 \frac{\mu m^3}{N \cdot mm}$ betrug. Für beide Koeffizienten, $k_{s,II,R}$ und $k_{s,II}$, war dabei ein Anstieg mit steigendem Partikelgehalt zu beobachten.

Für die Komposite mit den 50 nm großen Partikeln war ebenfalls mit zunehmendem Partikelgehalt eine Zunahme der Verschleißkoeffizienten festzustellen. Dabei wurde bei einem Partikelgehalt von 5 Gew.-% ein $k_{s,II R}$ -Wert von $137 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ ermittelt, für die Zusammensetzung mit 10 Gew.-% betrug er $156 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ und für 20 Gew.-% waren es $234 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$. Weiterhin wird deutlich, dass die Versuche mit vorhergehendem Run-in für die Komposite einen niedrigeren Verschleißkoeffizienten ergaben als die Versuche ohne Run-in.

Für die Komposite der Partikelqualität Z3 (Primärpartikelgröße 100 nm) nahmen ebenfalls die Verschleißkoeffizienten mit steigendem Partikelgehalt zu. Ihre $k_{s,II R}$ -Werte betragen bei 5 Gew.-% Partikelgehalt $20 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$, bei 10 Gew.-% $27 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ und bei 20 Gew.-% Partikelgehalt $35 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$. Durch das Run-in konnte für die Komposite mit den Füllgraden von 5 und 10 Gew.-% keine Abnahme in $k_{s,II R}$ gegenüber den $k_{s,II}$ -Werten aus den Versuchen ohne Run-in gefunden werden. Bei einer weiteren Erhöhung des Füllgrades auf 20 Gew.-% machte sich der Run-in-Einfluss bemerkbar, da er bei diesem Füllgrad einen niedrigeren Verschleißkoeffizienten bewirkte als in den Versuchen ohne vorhergehendes Run-in. Weiterhin zeigt ein Vergleich der Koeffizienten untereinander, dass das System mit den Füllgraden von 5 und 10 Gew.-% niedrigere bis gleiche Verschleißkoeffizienten besaß als das ungefüllte Polyurethan.

Für das ungefüllte System hatte der Run-in keinen signifikanten Einfluss auf den Verschleißkoeffizienten. Der Verschleißkoeffizient des ungefüllten Polyurethans betrug 29 bzw. $32 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ und war damit kleiner als derjenige der Komposite.

Durch ein Run-in vor dem Ball-on-Disk-Test fand man bei allen untersuchten Partikelqualitäten im Verlauf des Reibungskoeffizienten eine Umkehr der Abhängigkeit vom Partikelgehalt. So war bei steigendem Partikelgehalt in μ_{II} aus den Versuchen ohne vorhergehendes Run-in bei kleinen Partikelgrößen (10 nm und 50 nm) eine leichte Zunahme zu beobachten, welche für eine Partikelgröße von 100 nm in einen konstanten Wert überging (Bild 5.15 bis Bild 5.17). Dagegen war im Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ aus den Versuchen mit vorhergehendem Run-in mit steigendem Partikelgehalt eine Abnahme bzw. ein gleichbleibender Wert in $\mu_{II,R}$ festzustellen (Bild 5.30 bis Bild 5.32). Außerdem ergaben die Versuche mit Run-in höhere Reibungskoeffizienten als die Versuche ohne vorhergehendes Run-in.

Das hohe Niveau der μ_{III} -Werte (zweite stationäre Phase) aus den Versuchen ohne Run-in entspricht dem Niveau der Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ mit Run-in. Das lag daran, dass es durch das Run-in zu keiner Verschleißphase auf einem niedrigen Niveau des Reibungskoeffizienten kam. Bei den μ_{III} -Werten war jedoch für die Komposite kein so einheitlicher Einfluss durch eine Variation des Partikelgehalts festzustellen wie bei den Untersuchungen zu $\mu_{II,R}$ mit

vorhergehendem Run-in, da die erste stationäre Verschleißphase (d.h. $\mu_{II,R}$ in den Versuchen mit Run-in) mehr Aussagekraft über das Verschleißverhalten liefert als die zweite stationäre Phase (d.h. μ_{III} in den Versuchen ohne Run-in).

Diese Ergebnisse lassen folgendes schließen: Ein Run-in-Lauf ebnete zunächst die Probenoberfläche ein. Dadurch nahm die Zahl der Rauheitsspitzen ab. Mit der Abnahme der Rauheitsspitzen vergrößerte sich die Kontaktfläche zwischen Verschleißkugel und Probenoberfläche. Das hatte zur Folge, dass der Reibwiderstand zunahm und sich somit der Reibungskoeffizient erhöhte. Daher wurde in der ersten stationären Phase nach vorhergehendem Run-in der Reibungskoeffizient auf einem höheren Niveau gemessen als bei demselben Material in Versuchen ohne Run-in. Dagegen bestanden auf der Probe, die ohne vorhergehendes Run-in geprüft wurde, gröbere Rauheitsspitzen, die die Oberflächenqualität herabsetzten. Die Verschleißkugel, welche mit den Spitzen in Kontakt steht, besaß somit eine kleinere Kontaktfläche mit der Probe als eine Kugel mit einer Oberfläche, welche zuvor ein Run-in durchlaufen hatte.

Bei einer Versuchsführung mit Run-in senkte eine Zunahme des Partikelgehalts den Reibungskoeffizienten ab, wogegen in Versuchen ohne Run-in mit zunehmendem Partikelgehalt eine Zunahme des Reibungskoeffizienten beobachtet wurde. Anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen der Verschleißspur konnte der Füllgradeinfluss des Reibungskoeffizienten und der Rauheit in der Verschleißspur gegenübergestellt werden, wonach sich bei einer hohen Rauheit ein hoher Reibungskoeffizient ergab. Zur strukturellen Deutung der Rauheit sind die Härte und die Steifigkeit des Materials hinzuzuziehen. Wie in Kap.5.2.7 gezeigt wird, erhöht eine Zunahme des Füllgrades den Elastizitätsmodul bzw. seine Steifigkeit, wodurch die elastische Dehnung des Materials abnimmt. Die Steifigkeitszunahme durch eine Erhöhung des Partikelgehalts wirkt sich in einer Erhöhung des Widerstandsmomentes (Quotient aus Biegemoment zur Biegespannung) der Rauheitsspitzen aus. Daher muß die Verschleißkugel bei einer höheren Rauheit ein höheres Biegemoment gegen die Rauheitsspitzen (tangential zur Oberfläche) überwinden. Dagegen ist durch das Run-in der Rauheitseinfluss von geringerer Bedeutung, sodass sich hier die Härte in einem geringeren Einsinken der Verschleißkugel normal zur Oberfläche bemerkbar macht, was den Reibungskoeffizienten senkt.

Durch das Run-in konnte bei den Kompositen mit 10 nm großen Partikeln für alle Füllgrade eine Erhöhung im Verschleißweg um 22 bis 56 % festgestellt werden, wodurch sich eine Verbesserung im Verschleißverhalten zeigte.

Für die Komposite mit 50 nm großen Partikeln ergab sich durch das Run-in eine Abnahme im Verschleißweg gegenüber den Versuchen an diesen Kompositen ohne vorhergehendes Run-in um 10 bis 65 %. Die Ursachen hierfür werden in noch nicht optimierten Run-in-Parametern vermutet.

Bei einer Betrachtung der Komposite mit 100 nm großen Partikeln war festzustellen, dass für den Füllgrad von 5 Gew.-% ein vorhergehender Run-in keinen Einfluß auf die Länge des Verschleißweges gegenüber den Versuchen ohne Run-in hatte. Bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% nahm der Verschleißweg durch das Run-in gegenüber den Versuchen ohne Run-in zunächst ab, bei 20 Gew.-% ergab sich ein Verschleißweg, welcher fast doppelt so lang war wie in den Versuchen ohne vorhergehendes Run-in. Die Ursachen für dieses nicht kontinuierlich verbesserte Verschleißverhalten, welches durch das vorhergehende Run-in erwartet worden war, werden in einer Zunahme der Standardabweichungen bei steigender Partikelgröße, welche bei den Ergebnissen der Verschleißwege $s_{II,R}$ (mit vorhergehendem Run-in) beobachtet wurden, gesehen. Eine Zunahme des Agglomerationsverhaltens bei zunehmender Partikelgröße sowie bei zunehmendem Partikelgehalt wirkte sich dabei in der Weise aus, dass die Wechselwirkungsmöglichkeiten des Oberflächenmodifikators mit der Polyurethanmatrix abnahmen. Der schlechte Dispergierzustand führte damit zu Instabilitäten in der Verschleißfestigkeit, wodurch es zu hohen Standardabweichungen im Verschleißweg kam. Hinzu ist zu beachten, dass in den Versuchen mit vorhergehendem Run-in bereits in der ersten stationären Phase ein höherer Reibungskoeffizient gemessen wurde als in den Versuchen ohne Run-in. Das bedeutet, dass dadurch auch höhere Reibungskräfte wirkten, welche zu einem höheren Eintrag an Scherenergie führten als bei einem niedrigeren Reibungskoeffizienten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Run-in bei kleinen Partikelgrößen zu einer Verbesserung des Verschleißverhaltens führte, da ein guter Dispergierzustand gute Bedingungen für zahlreiche Wechselwirkungsmöglichkeiten des Oberflächenmodifikators schuf und damit die Festigkeit erhöhte, und dass das Run-in die Oberflächenbedingungen dahingehend verbesserte, dass der Verschleißweg erhöht werden konnte. Die Verbesserung der Oberflächengüte durch das Run-in verlor durch die Verschlechterung des Dispergierzustandes jedoch an Bedeutung, da zum einen die zunehmende Partikelgröße, zum anderen mit zunehmendem Partikelgehalt die zunehmende Agglomerationsneigung sich in einer Schwächung der Wechselwirkungen des Oberflächenmodifikators mit der Polyurethanmatrix auswirkte. Somit bleibt festzuhalten, dass der Einfluß des Run-in in hohem Maße von der Qualität des Dispergierzustandes abhängt.

5.2.6 Flächenförmiger Verschleiß

Vor dem Hintergrund der Materialentwicklung für den Einsatz als Werkzeugmaterial für Tiefziehwerkzeuge sollten Verschleißversuche durchgeführt werden, welche den Einsatzbedingungen näher kamen als es im linienförmigen Verschleißversuch möglich war. Daraus ergab sich die Forderung eines flächenförmigen Verschleißversuchs (FV). Um das Verschleißverhalten von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen unter flächiger Beanspruchung untersuchen zu können, wurden mittels einer im Institut für Neue Materialien konstruierten Apparatur flächenförmige Verschleißversuche durchgeführt. Hierzu wurden zwei gleichartige rechteckige Komposit-Proben (Länge l : 13 mm, Breite b : 50 mm, Dicke h : 4 mm) mit einer Last von $p = 10$ MPa beidseitig gegen ein Stahlblech gepresst. Das Stahlblech hatte die Qualität DC04 (Werkstoffnr. 1.0338), wie es für Tiefziehteile verwendet wird. Seine Breite betrug $b_F = 30$ mm. Bei einem Anpressdruck von 10 MPa wurde im Versuch das Blech zwischen den beiden Kompositkörpern mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min in einer gleichförmigen Bewegung auf einer Länge von $s = 480$ mm durchgezogen. Anschließend wurde die Verschleißtiefe t_F an den Probekörpern vermessen und der Verschleißkoeffizient

$$k_{s,F} = \frac{W_{V,F}}{F \cdot s}$$

aus dem Quotienten des Verschleißvolumens

$$W_{V,F} = t_F \cdot b_F \cdot l$$

bezogen auf die Anpresskraft

$$F = p \cdot b_F \cdot l$$

und den Verschleißweg s bestimmt.

Bild 5.43 zeigt die mittleren Reibungskoeffizienten der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite aus den Flächenverschleißversuchen. Für die Komposite mit den Partikelqualitäten Z1 (Primärpartikelgröße 10 nm) ist deutlich zu sehen, wie ihr Reibungskoeffizient bei zunehmendem Partikelgehalt von 0,37 auf 0,44 anstieg. Die Komposite mit den Z2-Partikeln (Primärpartikelgröße 50 nm) ließen keinen linearen Trend erkennen. Der Reibungskoeffizient betrug bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% 0,53, welcher sich bei 10 Gew.-% auf den Wert von 0,57 erhöhte. Bei einem Partikelgehalt von 20 Gew.-% reduzierte sich der Reibungskoeffizient auf 0,52. Die Komposite mit den Partikelqualitäten Z3 (Primärpartikelgröße 100 nm) zeigten bei zunehmendem Partikelgehalt einen linearen Anstieg des Reibungskoeffizienten von 0,42 bis 0,57. An dem ungefüllten Polyurethan wurde ein Reibungskoeffizient von 0,44 ermittelt.

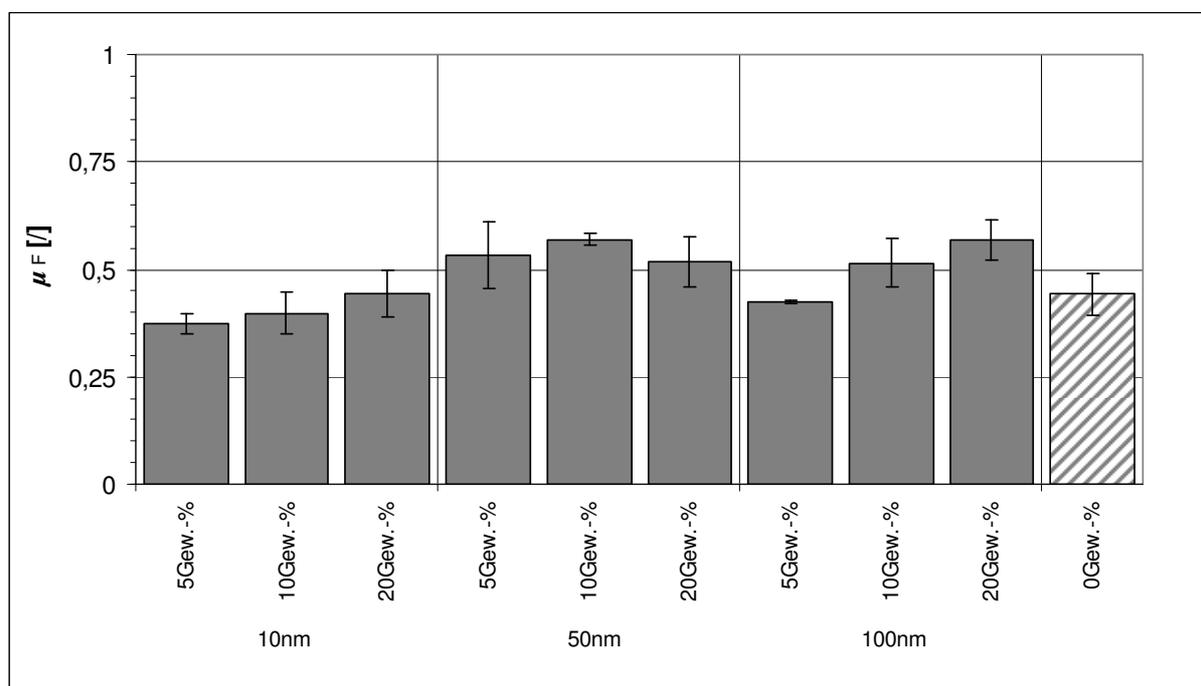


Bild 5.43: Reibungskoeffizienten μ_F von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen und einem ungefüllten Polyurethan aus den Flächenverschleißversuchen.

Am Ende der Versuche wurde an den Proben die Verschleißtiefe gemessen. Die Ergebnisse hierzu sind in Bild 5.44 zu sehen.

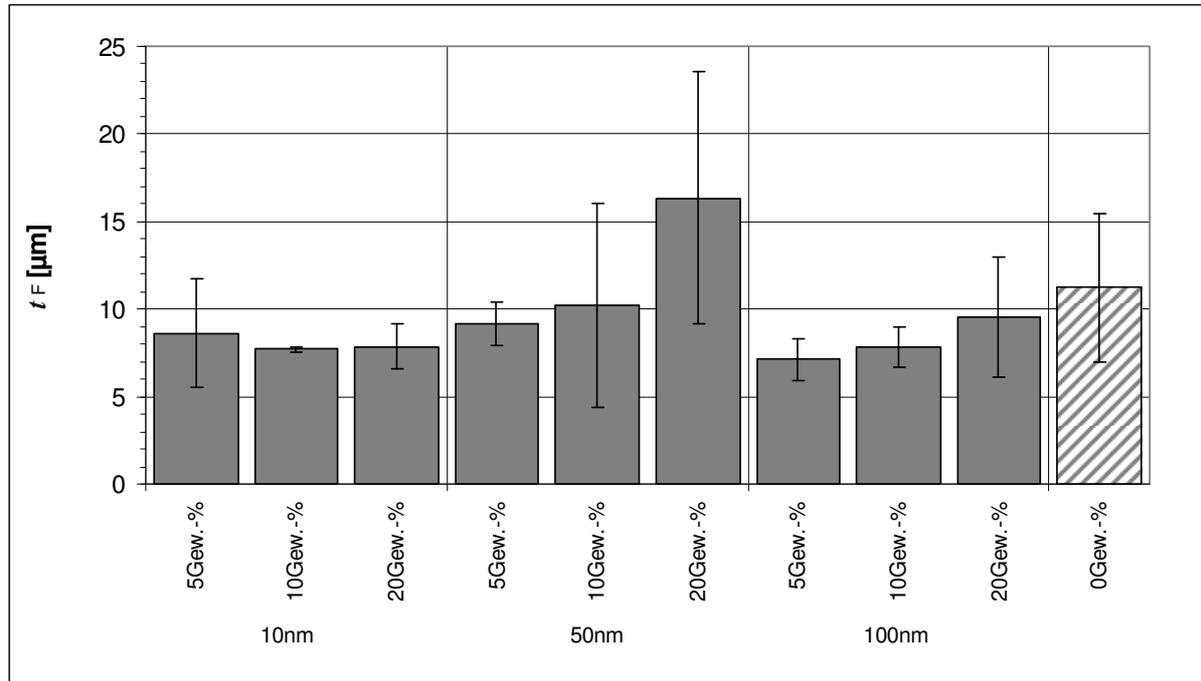


Bild 5.44: Verschleißtiefen t_F der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite und des ungefüllten Polyurethans aus den Flächenverschleißversuchen.

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass bei Verwendung von 10 nm großen Partikeln durch eine Füllgraderhöhung von 5 auf 10 Gew.-% eine Abnahme der Verschleißtiefe von 8,6 auf 7,7 μm zu beobachten war. Bei einer weiteren Füllgraderhöhung auf 20 Gew.-% war kein signifikanter Einfluss auf die Verschleißtiefe festzustellen. Dagegen war für die Komposite mit 50 nm großen Partikeln bei zunehmendem Füllgrad ein deutlicher Anstieg in der Verschleißtiefe zu verzeichnen. Bei einer Erhöhung des Füllgrades von 5 bis 20 Gew.-% nahm die Verschleißtiefe von 9,2 bis 16,3 μm zu. Bei den Kompositen mit 100 nm großen Partikeln nahm die Verschleißtiefe mit zunehmendem Füllgrad ebenfalls zu. Die gemessenen Werte betragen 7,1 μm bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% und 9,5 μm bei 20 Gew.-%. Die Ergebnisse für das ungefüllte Polyurethan lagen mit 11,2 μm im Bereich der Werte für die Komposite mit 10 Gew.-% an 50 nm großen Partikeln bzw. 20 Gew.-% an 100 nm großen Partikeln.

Da Probenbreite sowie Verschleißweg in allen Versuchen dieselben Werte besaßen, berechneten sich die Werte der Verschleißkoeffizienten $k_{s,F}$ durch Multiplikation der Verschleiß-tiefen t_F mit einem konstanten Faktor. Bild 5.45 zeigt hierzu die Ergebnisse der Verschleißkoeffizienten aus den flächenförmigen Verschleißversuchen. Die Verschleißkoeffizienten sind radial in logarithmischer Teilung aufgetragen. Auf dem äußeren Kreis sind die Stoffsysteme aufgeführt, welche am 10-Eck in ihre Füllgrade unterschieden werden.

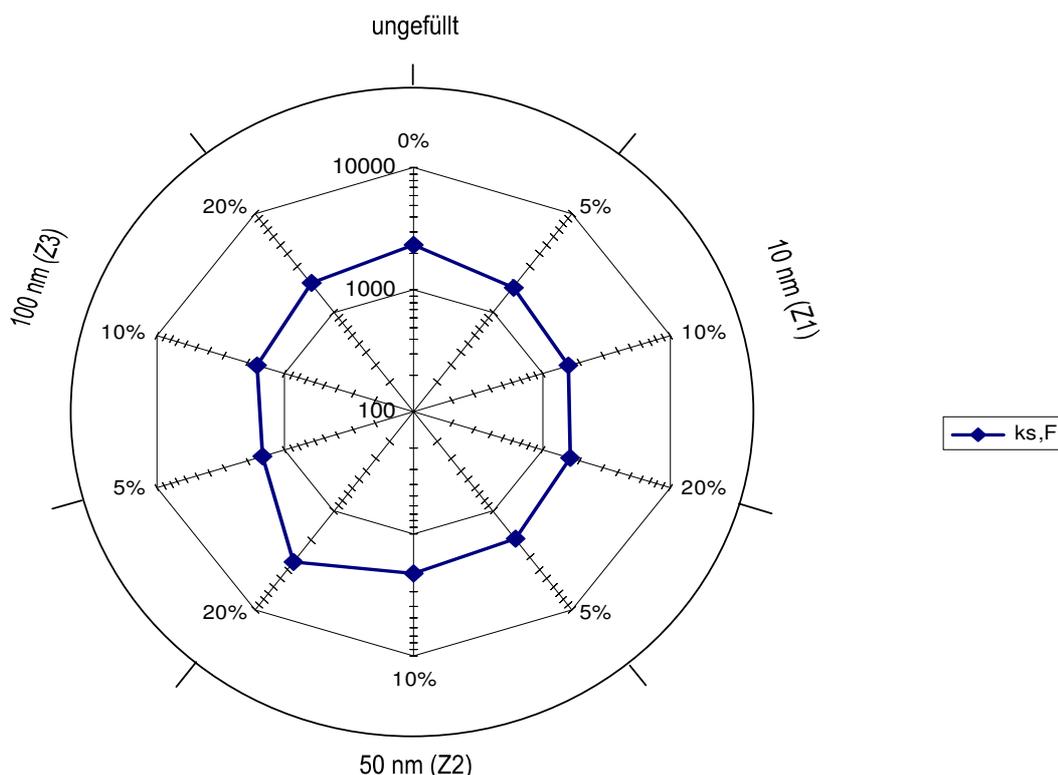


Bild 5.45: Logarithmische Darstellung des Verschleißkoeffizienten $k_{s,F}$ aus den Flächenverschleißversuchen der untersuchten Systeme. Die $k_{s,F}$ -Werte sind radial, die Partikelgrößen sind auf dem äußeren Kreis mit den Partikelgehalten von 5, 10 und 20 Gew.-% am 10-Eck aufgetragen. Das ungefüllte Polyurethan ist oben im Bild zu sehen.

Durch eine Erhöhung des Partikelgehalts bei den Z1-Partikeln nahmen die Verschleißkoeffizientenwerte bei einer Erhöhung des Partikelgehalts von 5 auf 10 Gew.-% von 1794 auf $1609 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ ab. Bis zu einem Füllgrad von 20 Gew.-% blieb der Wert mit $1637 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ praktisch konstant.

Für die Z2-Komposite wurde für die Komposite mit einem Füllgrad von 5 Gew.-% ein Verschleißkoeffizient von $1909 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ ermittelt, welcher bis zu einem Füllgrad von 10 Gew.-% auf $2134 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ anstieg. Das Komposit mit einem Partikelgehalt von 20 Gew.-% besaß einen Ver-

schleißkoeffizienten von $3405 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$. Der Verschleißkoeffizient für die Komposite mit den Partikeln der Qualität Z3 betrug bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% $k_{s,F} = 1484 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$, welcher bei einer Erhöhung des Partikelgehalts bis 20 Gew.-% auf $1983 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ zunahm.

Für das ungefüllte Polyurethan wurde ein Verschleißkoeffizient von $2337 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ bestimmt. Es besaß damit einen Wert, welcher vergleichbar mit dem der Komposite mit 10 Gew.-% an 50 nm großen Partikeln bzw. 20 Gew.-% an 100 nm großen Partikeln war. Ein Vergleich aller untersuchten Materialien ergab, dass nur das Komposit mit 20 Gew.-% der Z2-Partikel einen höheren $k_{s,F}$ -Wert als das ungefüllte Material aufwies.

Die Reibungskoeffizienten der Komposite mit 10 und mit 100 nm großen Partikeln zeigten einen mit dem Füllgrad ansteigenden Reibungskoeffizienten μ_F . Dagegen war ein solcher Verlauf für die Komposite mit 50 nm großen Partikeln nicht erkennbar. Aufgrund einer sehr hohen Kontaktfläche zwischen Probe und Blechband benötigte entstehender Abrieb eine gewisse Zeit bis er aus der Kontaktfläche heraustransportiert wurde. Während dieser Zeit wirkte er weiterhin verschleißbildend und raute die Probenoberflächen auf. So war an den Kompositen mit 50 nm großen Partikeln bei den Füllgraden von 5 und 10 Gew.-% ein stärkerer Materialübertrag vom Blechband auf das Kompositmaterial festzustellen als an den Kompositen mit 20 Gew.-%. Dieser Materialübertrag bewirkte zum einen eine Erhöhung des Reibungskoeffizienten, zum anderen ließ er den Reibungskoeffizientenwert, wie er ohne Materialübertrag gemessen worden wäre, nicht erkennen. Daher war hier kein linearer Anstieg des μ_F -Wertes mit steigendem Füllgrad zu messen.

Weiterhin bleibt festzuhalten, dass mit einer zunehmenden Partikelgröße von 10 auf 50 nm das Niveau der Verschleißkoeffizienten $k_{s,F}$ zunahm. Bei einer weiteren Erhöhung bis auf 100 nm Partikelgröße war eine Abnahme im Niveau der $k_{s,F}$ -Werte zu beobachten. Dabei war für diese Komposite bei zunehmendem Füllgrad ein zunehmender Abrieb zwischen Komposit und Blechband zu beobachten, welcher den Verschleiß erhöhte. Die ungefüllte Probe lag auf dem Niveau des Komposits mit 10 Gew.-% an 50 nm großen Partikeln bzw. des Komposits mit 20 Gew.-% an 100 nm großen Partikeln.

Vergleicht man die Dispergierzustände der Komposite untereinander und setzt sie mit dem Verschleißverhalten in Zusammenhang, so findet man, dass bei sehr guten Partikelverteilungen, wie es bei den Kompositen mit den 10 nm großen Partikeln der Fall war, niedrige Werte für die Verschleißkoeffizienten gefunden wurden. Dagegen wiesen die Komposite mit 50 nm großen Partikeln bereits eine Neigung zur Agglomeratbildung auf, welche mit dem Füllgrad zunahm. Eine Abnahme in der Qualität des Dispergierzustandes senkte den Verschleißwiderstand des Materials, was sich in hohen Verschleißkoeffizienten ausdrückte. Mit steigender Partikelgröße auf 100 nm nahm das Agglomerationsverhalten weiter zu. Betrachtet man

nun die Komposite mit den 100 nm großen Partikeln, so sieht man, dass der Verschleißkoeffizient gegenüber den Kompositen mit den 50 nm großen Partikeln jedoch abgenommen hat.

Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, dass sich hier die Einflüsse aus der Partikelgröße und den Wechselwirkungsmöglichkeiten des Oberflächenmodifikators mit der Polyurethanmatrix sowie der Qualität des Dispergierzustandes auf das Verschleißverhalten überlagerten. So führte eine hohe Dispergiertüte der Komposite mit den 10 nm großen Partikeln durch eine hohe spezifische Partikeloberfläche zu einer großen Zahl von Oberflächenmodifikatormolekülen, die an den Partikeln anbinden konnten. Dadurch konnten diese Moleküle mit der Polyurethanmatrix starke Wechselwirkungen entfalten. Durch die kleinen und gut dispergierten Partikel konnte so eine hohe Vernetzungsdichte entstehen, was zu einer hohen Festigkeit der Komposite führte, welche sich in einem niedrigen Verschleißkoeffizienten äußerte. Eine Zunahme der Partikelgröße von 10 auf 50 nm bewirkte eine Abnahme der spezifischen Partikeloberfläche. Gleichzeitig nahm mit zunehmender Partikelgröße auch die Vernetzungsdichte im Polymer ab, wodurch es zu einer Zunahme im elastischen Dehnungsverhalten bzw. zu niedrigeren Spannungen in den Modifikatormolekülen aufgrund der Scherbeanspruchung im Versuch kam. Durch die abnehmende spezifische Oberfläche konnten weniger Oberflächenmodifikatormoleküle an die Partikel anbinden als bei den Kompositen mit 10 nm großen Partikeln bei gleichem Füllgrad. Dadurch nahm auch die Zahl der Oberflächenmodifikatormoleküle ab, welche mit der Polyurethanmatrix wechselwirken konnten, was zu einer Schwächung der partikulären Verstärkung führte und bei den Kompositen mit 50 nm großen Partikeln zu einem höheren Verschleiß führte als bei den Kompositen mit 10 nm großen Partikeln.

Eine weitere Erhöhung der Partikelgröße auf 100 nm ließ eine weitere Zunahme im Verschleiß erwarten. Diese Zunahme sollte nach der Erwartung durch den mit der steigenden Partikelgröße abnehmenden Qualität des Dispergierzustandes noch weiter verstärkt werden. Dagegen ist jedoch zu beachten, dass der schlechter werdende Dispergierzustand aufgrund der abnehmenden Zahl an Wechselwirkungskräften zwischen Oberflächenmodifikatormolekülen und Polyurethanmatrix eine weitmaschigere Polymerstruktur besaß, wodurch die Komposite mit einem höheren elastischen Dehnungsverhalten auf die äußere Belastung reagieren konnten. Mit zunehmendem Füllgrad stellte sich bei den Z3-Kompositen ein Verschleißkoeffizient ein, der sich bei einem Füllgrad von 20 Gew.-% dem des ungefüllten Materials näherte. So führte eine Erhöhung der Partikelgröße von 50 auf 100 nm aufgrund der abnehmenden Wechselwirkungskräfte zu einer Abnahme des Verschleißkoeffizienten.

Die Ergebnisse des ungefüllten Polyurethans zeigten, dass das unverstärkte Material im Verschleißkoeffizienten fast allen Kompositen unterlegen war. Während des Versuches wirkte über die gesamte Kontaktfläche auf das Material eine hohe Schubbeanspruchung, welche das Material abscherete. Die Messungen an dem ungefüllte Polyurethan zeigten, dass eine

fehlende Partikelverstärkung das Material gegen diese Abscherung schwächte, da für das ungefüllte Material ein schlechteres Verschleißverhalten beobachtet wurde als für fast alle untersuchten Komposite. Nur die Komposite mit 20 Gew.-% an 50 nm großen Partikeln wiesen eine höhere Abriebsbildung auf als das ungefüllte Material. Damit wird die Bedeutung der Wechselwirkungskräfte zwischen Oberflächenmodifikatoren und Polyurethanmatrix im Flächenverschleißversuch deutlich. Diese Wechselwirkung erwies sich für alle Partikelgrößen als wesentliche Einflussgröße zur Verbesserung der Verschleißigenschaften der Komposite gegenüber dem ungefüllten Polyurethan. Nachteilig zeigte sich hingegen die Gefahr der Abriebsbildung bei großen Kontaktflächen, da es dadurch zu sehr starkem Verschleiß kommen konnte. Auf diese Abriebsbildung waren auch die teilweise hohen Standardabweichungen zurückzuführen (vergl. Bild 5.44), da zum Versuchsende nicht immer eine rechteckige Verschleißkante mit konstanter Verschleißtiefe entstanden war.

Um die Diskussion der Ergebnisse mit Hilfe von technologischen Kenngrößen weiter festigen zu können, sollten weitere Versuche durchgeführt werden, die zusätzliche Informationen zur Materialcharakterisierung liefern. Hierauf wird im folgenden Kapitel eingegangen.

5.2.7 Messung mechanischer Kennwerte

Die bisherigen Ergebnisse aus den Verschleißversuchen lieferten noch unzureichende Kenntnis über mechanische Kennwerte der untersuchten Stoffsysteme. Um Aussagen über ein Spannungs-Dehnungs-Verhalten zu erhalten, wurden daher Zugversuche durchgeführt. Da es bei Verschleißbeanspruchung auf die Oberflächeneigenschaften ankommt, deren wichtigste die Härte ist, wurden Universalhärtemessungen durchgeführt. Neben der Härte interessierte auch die Zähigkeit des Materials, da sie Aufschluß zum Wechselwirken von Matrix und Partikeln gibt.

Der Zugversuch ist das wichtigste Prüfverfahren unter den technologischen Werkstoffprüfungen. Er liefert Auskunft über Festigkeiten und Steifigkeit (Elastizitätsmodul) des untersuchten Materials. Anhand der Spannungs-Dehnungs-Kurve lässt sich ein duktiles oder sprödes sowie ein lineares oder nichtlineares Materialverhalten ablesen. An jeweils 5 Proben wurden einachsige Zugversuche nach DIN 53 455 [112] durchgeführt. Bild 5.46 zeigt die im Zugversuch ermittelten Elastizitätsmoduli E_z und die Werte zu den Zugfestigkeiten σ_B .

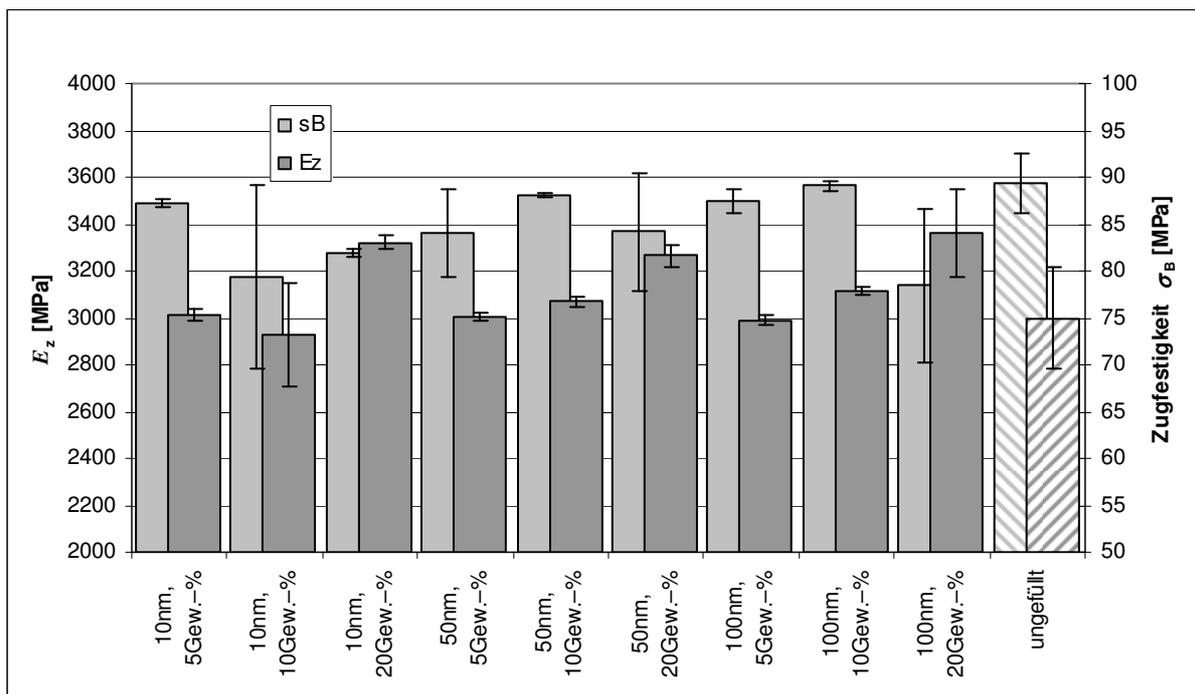


Bild 5.46: Im Zugversuch ermittelter Elastizitätsmodul E_z und Zugfestigkeit σ_B von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen und einem ungefüllten Polyurethan. Die Primärpartikelgrößen betragen 10 nm, 50 nm und 100 nm.

Bei zunehmendem Partikelgehalt war bei allen drei Partikelqualitäten eine Steigerung des Elastizitätsmoduls sichtbar. Die erreichten Werte ließen sich für Partikelgehalte von 5 Gew.-% mit ca. 3000 MPa angeben, welche bis zu einem Füllgrad von 20 Gew.-% bis 3244 MPa anstiegen, jedoch ließen sich für ein Vertrauensniveau von 95 % keine signifikant

ten Unterschiede aufgrund der Partikelgröße der verwendeten Pulver erkennen. Weiterhin kann man sehen, dass sich die Modulwerte des ungefüllten Materials nicht von dem Material mit 5 Gew.-% Feststoffanteil unterscheiden.

Dagegen lässt Bild 5.46 für die Zugfestigkeiten σ_B keinen klaren Zusammenhang in Abhängigkeit vom Partikelgehalt erkennen. Für die Komposite der Qualität Z1 wurde bei einem Partikelgehalt von 5 Gew.-% ein Zugfestigkeitswert von 87 MPa gemessen, welcher bei 10 Gew.-% auf 79 MPa fiel und bei 20 Gew.-% den Wert von 82 MPa annahm. Die Komposite mit den Partikeln der Qualität Z2 besaßen bei den Füllgraden von 5 und 20 Gew.-% eine Zugfestigkeit von 84 MPa, welche bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% ein Maximum von 88 MPa hatte. Die Komposite mit den Partikeln der Qualität Z3 zeigten bei 5 und 10 Gew.-% Partikelgehalt Zugfestigkeiten von 87 bzw. 89 MPa, bei 20 Gew.-% nahm sie auf 78 MPa ab. Für das ungefüllte Polyurethan wurde ein Wert von 89 MPa gemessen, welches somit die maximale Festigkeit der Komposite erreichte.

Tabelle 5.4 fasst die Werte des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeiten zusammen.

Tabelle 5.4 Elastizitätsmoduli E_z und Zugfestigkeiten σ_B aus dem Zugversuch für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 10 nm, 50 nm und 100 nm bei jeweils drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

Primärpartikelgröße [nm]	Partikelgehalt [Gew.-%]	E_z [MPa]	σ_B [MPa]
10	5	3004	87,2
	10	3098	79,3
	20	3244	82,0
50	5	2982	84,0
	10	3052	88,0
	20	3240	84,2
100	5	2981	87,4
	10	3084	89,1
	20	3324	78,4
ungefüllt	0	3010	89,4

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass durch eine Erhöhung des Füllgrades der Elastizitätsmodul zunahm. Eine Zunahme des Moduls bedeutet, dass die Spannungs-Dehnungs-Kurve, wie sie im Zugversuch gemessen wurde, steiler wird. Gleichzeitig nahm der elastische Dehnungsbereich des Materials ab. Dies zeigte, dass sich das Material durch eine Zunahme des Partikelgehaltes spröder verhielt und damit die elastische Dehngrenze früher erreicht wurde. Daraus wurde auch ersichtlich, dass das ungefüllte Material die höchste Zugfestigkeit bei niedrigem Elastizitätsmodul erreichen konnte. Da seine elastische sowie plastische Dehnung nicht durch Partikel behindert wurde und somit ein zäheres Verhalten ermöglicht werden konnte. Strukturell bedeuten diese Ergebnisse, dass durch eine Abnahme der elastischen Dehnung die mit der Polyurethanmatrix wechselwirkenden Oberflächenmodifikatoren zunehmenden Belastungen unterlagen, da mit steigendem Partikelgehalt, d.h. mit steigendem Elastizitätsmodul, die Spannungen im Material zunahm und somit ein früheres

Materialversagen herbeiführten. Daher traten die höchsten Festigkeiten auch in der Regel bei den Kompositen mit den niedrigen Elastizitätsmodulwerten, d.h. bei niedrigen Füllgraden von 5 Gew.-%, auf.

Betrachtet man sich hierzu die Ergebnisse aus den Verschleißversuchen, so ist eine Korrelation zwischen dem Elastizitätsmodul und dem Verschleißkoeffizienten zu erkennen. Bild 5.47 zeigt hierzu eine Gegenüberstellung des Moduls mit den $k_{s,II}$ -Werten aus den Versuchen ohne Run-in. Das bedeutet, dass durch einen zunehmenden Elastizitätsmodul das Material an Verschleißfestigkeit verlor. So wie im Zugversuch bei steigendem Modul ein tendenziell abnehmender Verlauf der Zugfestigkeiten zu beobachten war, nahm auch die ertragbare Schubspannung der Verschleißproben ab, wodurch es mit zunehmendem Partikelgehalt zu einem früheren Versagen in den Verschleißversuchen kam.

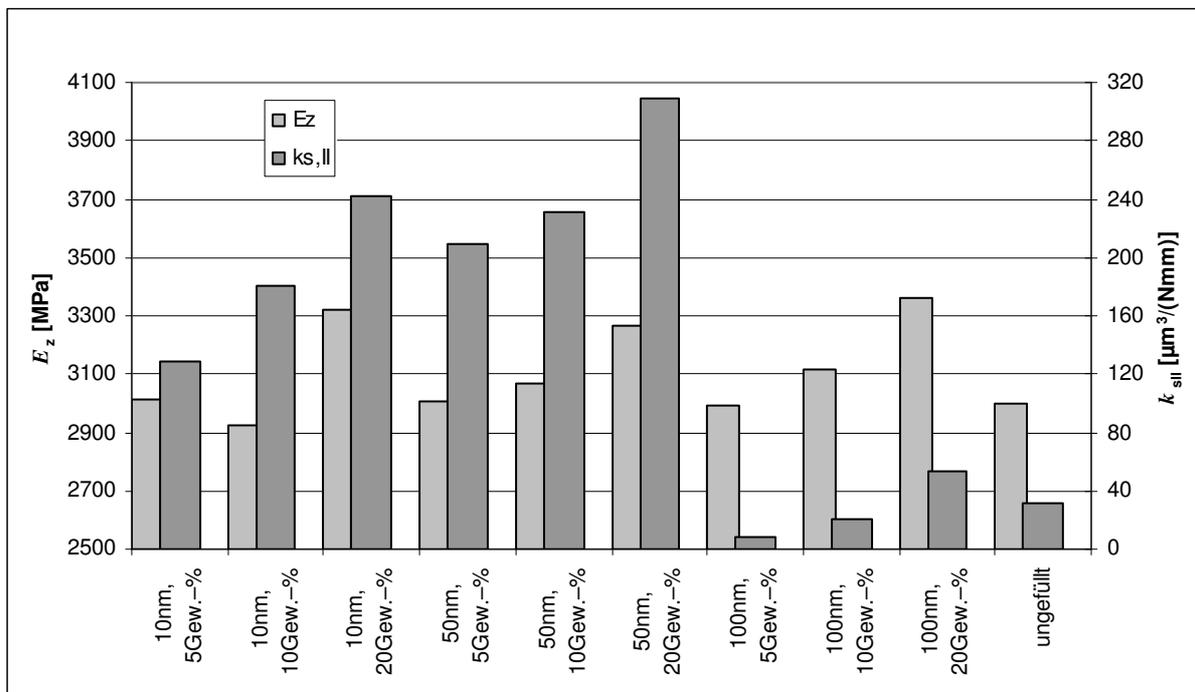


Bild 5.47: Gegenüberstellung des Elastizitätsmoduls E_z und des Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$.

Um Kenntnis zu gewinnen, in welcher Weise die Härte der Oberfläche Einfluss auf das Verschleißverhalten hatte, wurden die Universalhärten HU gemessen, welche in Bild 5.48 aufgeführt sind. Mit zunehmendem Partikelgehalt war eine Zunahme der Härte festzustellen. Die Komposite mit den Z1-Partikeln zeigten Härtewerte, die von 159 MPa bei 5 Gew.-% auf 172 MPa bei 20 Gew.-% um 8,2 % zunahm. Die Komposite mit den Partikelqualitäten Z2 und Z3 zeigten zu den Z1-Partikeln keine signifikanten Härteunterschiede bei gleichen Füllgraden. Ihre Härten betragen bei den Z2-Kompositen 159 MPa (5 Gew.-% Partikelgehalt) bis 164 MPa (20 Gew.-% Partikelgehalt) und bei den Z3-Kompositen 157 MPa bis 170 MPa. Die Härte des ungefüllten Materials betrug 139 MPa und lag damit unter derjenigen der gefüllten Materialien.

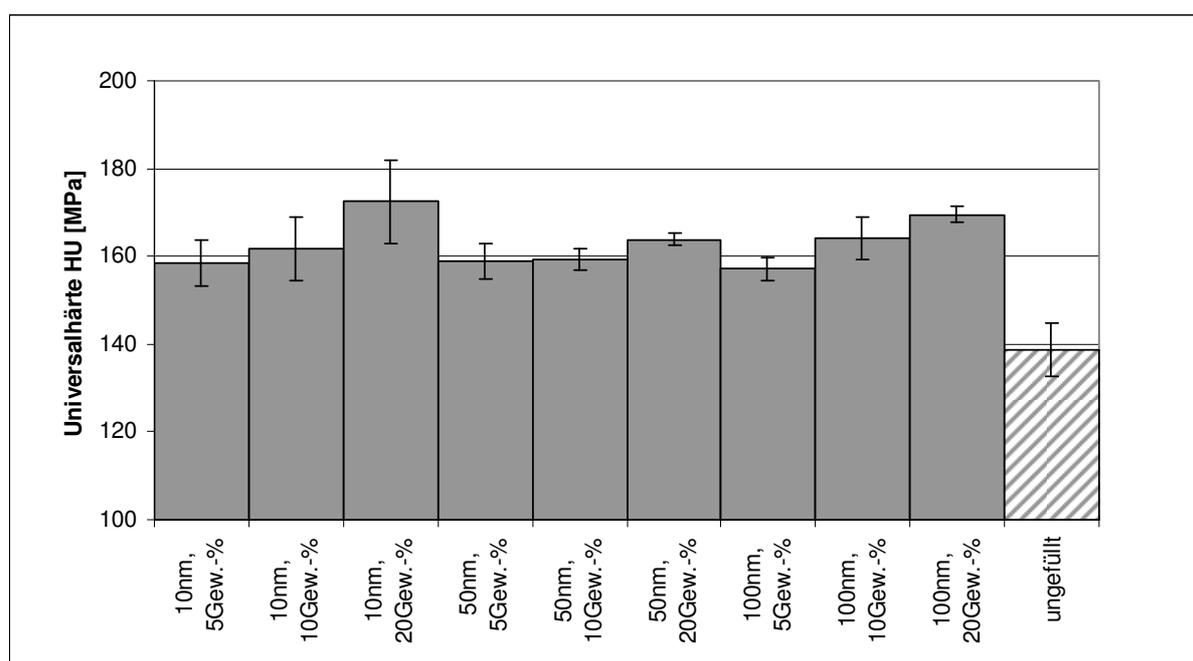


Bild 5.48: Universalhärte HU von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen und einem ungefüllten Polyurethan. Die Primärpartikelgrößen betragen 10 nm, 50 nm und 100 nm.

In Tabelle 5.5 sind die Universalhärtewerte wiedergegeben.

Tabelle 5.5: Universalhärte HU für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 10 nm, 50 nm und 100 nm bei jeweils drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

Primärpartikelgröße [nm]	Partikelgehalt [Gew.-%]	Universalhärte HU [MPa]
10	5	158,5
	10	161,6
	20	172,4
50	5	158,8
	10	159,3
	20	163,8
100	5	157,1
	10	164,1
	20	169,5
ungefüllt	0	139,0

Die Ergebnisse zeigen, dass ein zunehmender Anteil an ZrO_2 -Partikeln in der Polyurethan-Matrix die Härte erhöhte. Da ZrO_2 -Partikel gegenüber dem Polyurethan eine höhere Härte besitzen, nahm mit dem Füllgrad die Härte der Partikel zunehmend Einfluss auf die Materialhärte. Der fehlende Partikelgehalt zeigte daher eine niedrigere Härte der ungefüllten Probe gegenüber den Kompositen.

Da die Härtewerte ebenso wie der Elastizitätsmodul E_z mit steigendem Füllgrad zunahm, ließ sich für sie eine gleiche Korrelation zum Verschleißkoeffizienten herstellen, wie sie in Bild 5.47 für den Elastizitätsmodul gezeigt wurde. Diese Gegenüberstellung zeigt, dass eine zunehmende Härte das Material spröder reagieren ließ, da gleichzeitig der elastische Dehnungsbereich abnahm. Trotz des durch die Härte bewirkten Widerstandes gegen das Eindringen der Verschleißkugel in die Probenoberfläche führte eine Abnahme der elastischen Dehnung zu einem früheren Versagen im Verschleißversuch. Demnach konnte eine hohe Härte das Verschleißverhalten der Komposite nicht verbessern, da im Verschleißversuch die mit der Polyurethanmatrix wechselwirkenden Oberflächenmodifikatormoleküle durch eine hohe Vernetzungsdichte derart beansprucht wurden, dass die dabei auftretenden hohen mechanischen Spannungen ein Materialversagen bewirkten.

Da sich das bereits erwähnte elastische Materialverhalten als eine wichtige Materialeigenschaft herausstellte, sollten die untersuchten Stoffsysteme zur Beurteilung ihres Zähigkeitsverhaltens im Kerbschlagbiegeversuch geprüft werden. Diese Versuche sollten Auskunft geben, wieviel eingebrachte Verformungsenergie ohne Bruch in Abhängigkeit vom Partikelgehalt und der Partikelqualität absorbiert werden konnte. Bild 5.49 zeigt die Ergebnisse der Kerbschlagzähigkeiten a_k .

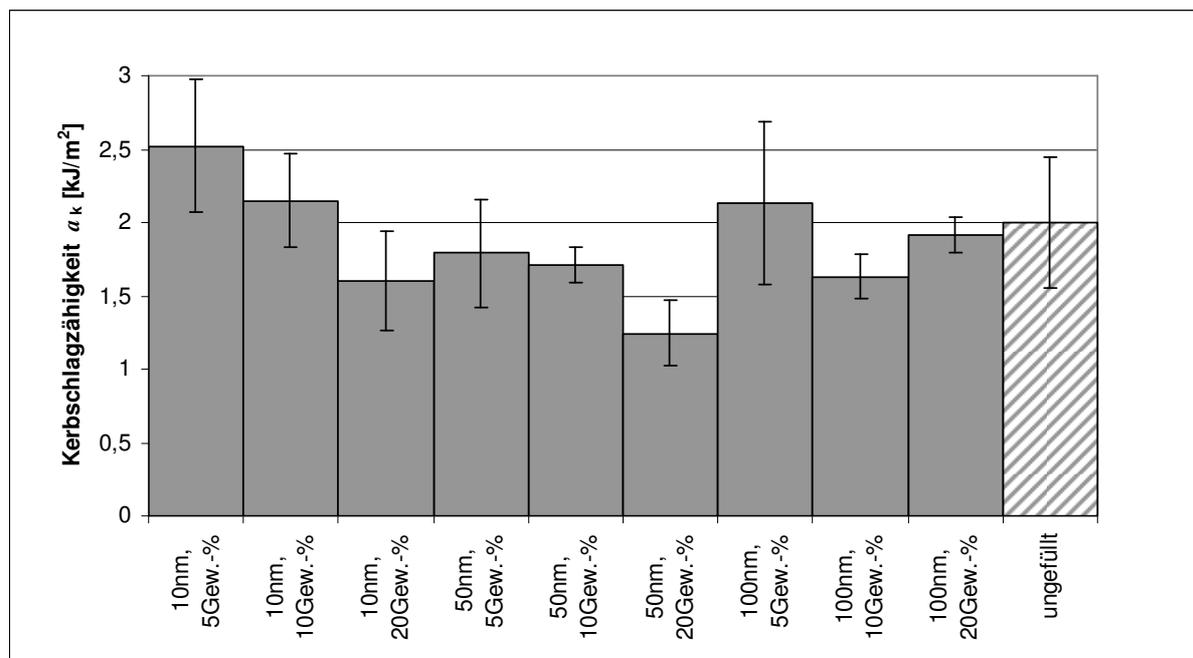


Bild 5.49: Kerbschlagzähigkeiten a_k von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen und einem ungefüllten Polyurethan. Die Primärpartikelgrößen betragen 10 nm, 50 nm und 100 nm.

Nach den dargestellten Ergebnissen wiesen die Komposite bei zunehmendem Partikelgehalt eine Abnahme in der Kerbschlagzähigkeit auf. Die Komposite mit den Partikelqualitäten Z1 (Primärpartikelgröße 10 nm) zeigten mit zunehmenden Partikelgehalt eine von 2,5 auf $1,6 \frac{kJ}{m^2}$ abnehmende Kerbschlagzähigkeit. Bei den Kompositen der Z2-Partikelqualitäten nahmen mit steigendem Partikelgehalt die Kerbschlagzähigkeiten von 1,8 auf $1,2 \frac{kJ}{m^2}$ ab. Die Zähigkeit der mit 20 Gew.-% gefüllten Z1-Probe wurde somit von den mit 5 und 10 Gew.-% gefüllten Proben der Z2-Qualität übertroffen, diese Qualität erzielte bei 20 Gew.-% jedoch unter allen geprüften Systemen den niedrigsten a_k -Wert. Beim Überschreiten der Partikelgröße von 50 nm ist bei den Kompositen der Z3-Qualität (Partikelgröße 100 nm) zu sehen, dass die Kerbschlagzähigkeiten bei einer Erhöhung des Füllgrades von 5 auf 10 Gew.-% zunächst von 2,1 auf $1,6 \frac{kJ}{m^2}$ abnahmen, bei weiterer Erhöhung des Partikelgehalts auf 20 Gew.-% nahmen sie wieder auf $1,9 \frac{kJ}{m^2}$ zu. Bei einem Vertrauensbereich von 95 % war daher für die Komposite mit den Z3-Partikeln nicht von einer signifikanten Änderung des Kennwerts zu

sprechen (vergl. z.B. [118]). Die Kerbschlagzähigkeit der ungefüllten Probe lag mit $a_k = 2 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$ auf dem Niveau der Z3-Komposite.

Tabelle 5.6 gibt die Werte der Kerbschlagzähigkeiten wieder.

Tabelle 5.6: Kerbschlagzähigkeiten a_k für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 10 nm, 50 nm und 100 nm bei jeweils drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

Primärpartikelgröße [nm]	Partikelgehalt [Gew.-%]	$a_k \left[\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right]$
10	5	2,52
	10	2,15
	20	1,60
50	5	1,79
	10	1,71
	20	1,24
100	5	2,14
	10	1,63
	20	1,91
ungefüllt	0	2,00

Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmendem Füllgrad die Zähigkeit des Materials abnahm. Das lag daran, dass eine zunehmende Anzahl an Partikeln in der Matrix auch die Wechselwirkungsmöglichkeiten der Oberflächenmodifikatormoleküle mit der Polyurethanmatrix erhöhte. Dadurch erhöhte sich der Elastizitätsmodul, wodurch es bei gleichen Verformungen zu höheren Spannungen in den Modifikatormolekülen gekommen war, welche durch die Wechselwirkungen mit der Polyurethanmatrix aufgenommen werden mußten. Durch die zunehmende Spannungserhöhung wurden die Wechselwirkungskräfte überschritten und es kam bei steigendem Füllgrad zu einer Abnahme der Kerbschlagzähigkeiten. Betrachtet man nun die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Partikelgröße, so führte eine Partikelgröße von 10 nm zu höheren Kerbschlagzähigkeiten als bei einer Verwendung von 50 nm großen Partikeln. Offenbar war es dem Material bei sehr kleinen, sehr gut dispergierten Partikeln besser möglich, durch eine hohe Festigkeit eine höhere Schlagenergie absorbieren zu können als bei den größeren Partikeln, da mit zunehmender Partikelgröße die spezifische Oberfläche der Partikel und damit auch die Anzahl der Wechselwirkungsmöglichkeiten der Modifikatormoleküle mit der Polymermatrix abnahm. Dies hatte zur Folge, dass die Verstärkung des Komposits gegenüber kleineren Partikeln abnahm und die Bruchdehnung, welche die obere Grenze des zähen Verformungsbereichs ist, früher erreicht wurde. Betrachtet man nun die Komposite mit den 100 nm großen Partikeln, so war hier anstelle einer weiteren Abnahme ein Anstieg der Kerbschlagzähigkeiten gegenüber den 50 nm großen Partikeln festzustellen. Ein Vergleich der transmissionselektronischen Aufnahmen (Bild 5.9) zeigt, dass es bei dieser Partikelgröße zu starken Agglomerationen kam. Diese Agglomerationen führten zu einem - wie bei den 50 nm großen Partikeln - zu einer Abnahme der Partikelverstärkung, da die spezifische Partikeloberfläche abnahm. Durch die geringere Anzahl der an Partikeln anbinde-

nenden Oberflächenmodifikatormolekülen nahm damit gleichzeitig die Wechselwirkung der Modifikatormoleküle mit der Polyurethanmatrix ab. Zum anderen verringerte sich mit der Zunahme der Partikelgröße die Vernetzungsdichte, wodurch die Komposite eine Zunahme in ihrem elastischen Dehnungsbereich erfuhren, wodurch sie in der Lage waren, durch eine hohe elastisch-plastische Dehnung die Kerbschlagenergie zu absorbieren. Bei den Füllgraden von 5 und 20 Gew.-% ist daher zu sehen, dass die Zunahme eines elastisch-plastischen Verhaltens dem Verlust an wechselwirkenden Modifikatormolekülen mit der Polyurethanmatrix überwog. Dagegen ist dies bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% nicht so deutlich zu sehen. Der Einbruch des a_k -Wertes bei 10 Gew.-% wird daher darin gesehen, dass es hier aufgrund des inhomogenen Dispergierzustandes gegenüber dem Komposit mit 20 Gew.-% Füllgrad zu einer Zunahme wechselwirkender Modifikatormoleküle gekommen war, welche zu einem Zähigkeitsverlust führten, der durch das duktile Verhalten des Matrixmaterials nicht dominiert werden konnten.

Das ungefüllte Polyurethan zeigte eine Kerbschlagzähigkeit, welche zwischen den Werten der Komposite mit 100 nm großen Partikeln der Füllgrade 5 und 20 Gew.-% lag. Dadurch wird das ähnliche Zähigkeitsverhalten zwischen den Z3-Komposite durch eine Abnahme der Wechselwirkungskräfte und einer Zunahme des elastisch-plastischen Verhaltens und dem ungefüllten Polyurethan deutlich.

Eine mit zunehmendem Füllgrad abnehmende Zähigkeit fügt sich in die bisherige Diskussion des Elastizitätsmoduls und der Härte bezüglich der Verschleißversuche. Mit den Kerbschlagzähigkeitsversuchen konnte nun gezeigt werden, dass die bisher diskutierte Abnahme der elastisch-plastischen Dehnung bei zunehmendem Füllgrad auf eine Abnahme der Zähigkeit zurückzuführen war. Somit ließ sich hier eine umgekehrte Korrelation zwischen der Kerbschlagzähigkeit und dem Verschleißkoeffizienten aufstellen. Danach erforderte eine hohe Verschleißfestigkeit von der Oberfläche ein zähes bzw. festes Materialverhalten, wodurch eine hohe Verformungsenergie durch wiederholte Schubbeanspruchung eingeleitet werden konnte, ohne dass es zu einer Materialschädigung kam. Dabei senkte ein zunehmender Partikelgehalt die Zähigkeit des Materials, es konnte demzufolge weniger Dehnungsenergie aufgenommen werden, weshalb es zu einem früheren Versagen kam. Eine hohe Festigkeit konnte durch einen guten Dispergierzustand kleiner Partikel, wie sie bei den Kompositen mit den 10 nm großen Partikeln vorlagen, erzielt werden, wodurch hohe Schlagenergien absorbiert werden konnten. Der Verlust an Wechselwirkungen zwischen Modifikatormolekülen und Polyurethanmatrix infolge eines schlechten Dispergierzustandes konnte - wie im Falle der Komposite mit den 100 nm großen Partikeln - durch zähes Materialverhalten der Polyurethanmatrix zu guten Werten in der absorbierten Schlagenergie führen.

Da es sich im Gleitverschleißversuch durch die rotierende Relativbewegung der beiden Gleitpartner um eine periodische Belastung der einzelnen Kontaktpunkte der Verschleißspur

handelte, lag der Vergleich des dabei auftretenden Spannungs-Dehnungs-Verhaltens mit dem des Zugversuchs nahe. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Zugversuchs ist zu sehen, wie die Dehnung mit steigender Zugspannung zunahm, bis die Zugfestigkeit erreicht wurde und es zu einer Materialtrennung kam. Betrachtet man sich hierzu die Verschleißkurve (Bild 5.10, S.54), so sieht man einen wiederholt auftretenden Kraftanstieg und Kraftabfall. Dieser Kraftanstieg und –abfall erzeugte jedes Mal eine Dehnung in der Materialoberfläche mit nachfolgender, zumindest teilweiser Entlastung. Daher lässt sich dieser Vorgang in einem Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm illustrieren, in dem sich der Belastungsvorgang in Form einer Wechselbeanspruchung zuzüglich einer Vorlast darstellen lässt. Diese Belastung wird ein Material ertragen, solange seine Ermüdungsgrenze nicht erreicht wird. Das Überschreiten der Fließgrenze hat zur Folge, dass ein linear-elastisches Materialverhalten nicht mehr erfüllt ist. Die Amplitude der im Gleitverschleißversuch auftretenden Beanspruchung hängt dabei wesentlich vom Reibungskoeffizienten ab, der wiederum von der Rauheit der Oberfläche beeinflusst wird. Bei Wechselbeanspruchungen unterhalb der statischen Fließgrenze kommt es im Material zu Mikrogleitungen, die vorzugsweise im oberflächennahen Bereich auftreten und zu Anrissen submikroskopischer Größe führen [119], durch die sich dann ein langsames Risswachstum ausbreitet, das von einem katastrophalen Versagen gefolgt ist. Die ertragbare Lastspielzahl ist dabei stark von der Spannungs- bzw. Dehnungsamplitude abhängig [120].

Eine wiederholte Schubbeanspruchung der Rauheitsspitzen ist vergleichbar mit einer zyklischen Belastung mit bestimmter Amplitude. Nimmt man hierfür vereinfacht eine konstante Dehnungsamplitude an, so führt eine derartige Belastung zu einer Spannungserweichung des Materials, die letztendlich die maximale Lastspielzahl und damit die Ermüdungsgrenze kennzeichnet, welche sich im Schnittpunkt der ertragbaren Festigkeitsgrenze mit der aufgetragten Spannungsamplitude einstellt. Im Falle einer konstanten Spannungsamplitude bedeutet dies einen zunehmenden Verlauf der mittleren Dehnung, wobei die Dehnungsamplitude abnimmt [119]. Wird die maximal ertragbare Dehnung überschritten, so ist die Versagensgrenze des Materials, vergleichbar mit der Bruchdehnung, erreicht. Beide Belastungsfälle führen zu einem Werkstoffversagen.

Nach [108] lassen sich für die drei orthogonalen Spannungskomponenten, welche im linienförmigen Verschleißversuch den Spannungszustand in der Probe unter der Verschleißkugel bestimmen, durch explizite Gleichungen bestimmen. Diese Komponenten beinhalten als Parameter den Elastizitätsmodul der Probe und den Reibungskoeffizienten. Da in den beiden Verschleißphasen II und III unterschiedliche Rauheiten und damit verschiedene Reibungskoeffizienten auftraten, waren diese Gleichungen geeignet, um den Einfluss der Reibungskoeffizienten auf den Spannungszustand zu berechnen. Daher wurden für die beiden Verschleißphasen II und III die Zugspannungskomponenten in Verschleißrichtung, σ_x , bestimmt

und mit den Zugfestigkeiten verglichen (Bild 5.50). Dabei stellte man fest, dass die Festig-

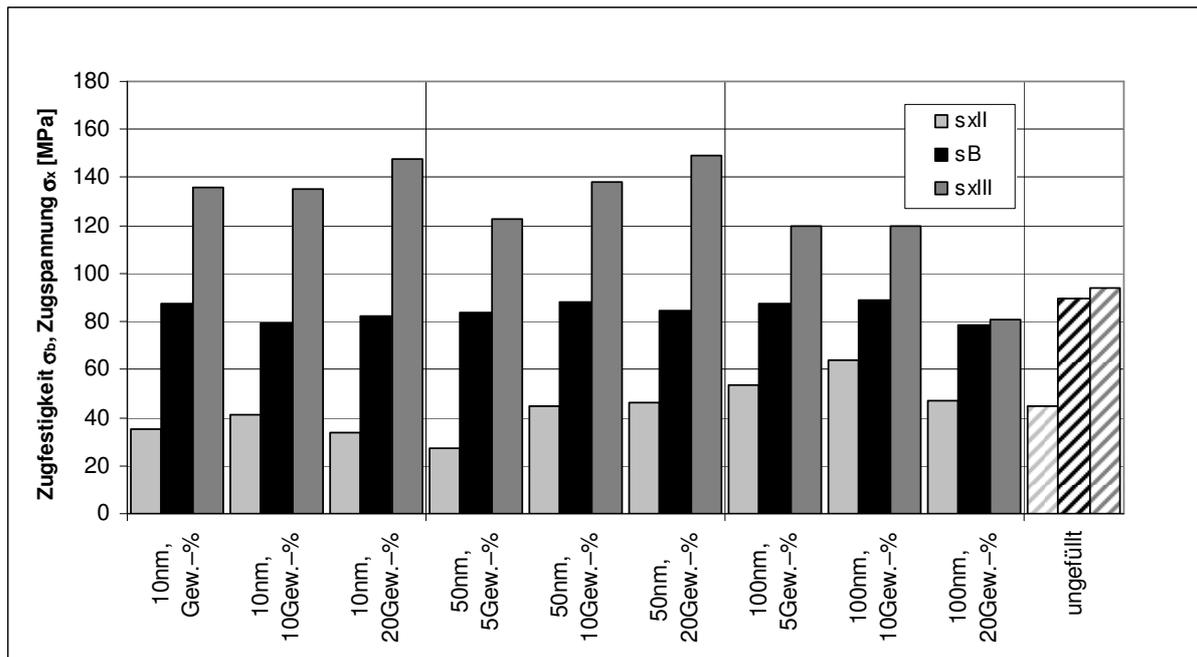


Bild 5.50: Zugspannungskomponente σ_x und Zugfestigkeit σ_B von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen und einem ungefüllten Polyurethan in den beiden stationären Verschleißphasen (Phase II und III). Die Primärpartikelgrößen betragen 10 nm, 50 nm und 100 nm.

keitsgrenzen aus dem Zugversuch zwischen den beiden Zugspannungskomponenten $\sigma_{x,II}$ und $\sigma_{x,III}$ liegen. Dieses Ergebnis zeigt an, dass mit dem Auftreten einer erhöhten Rauheit infolge der nun ebenfalls erhöhten Zugspannungskomponenten die Ermüdungsgrenze des Materials überschritten wurde, weshalb es zu einer erhöhten Verschleißrate kam.

Durch die zyklische Belastung kommt es zu einer Spannungsakkumulation von $\sigma_{x,II}$, wodurch sein Wert ansteigt. Überschreitet $\sigma_{x,II}$ die Festigkeitsgrenze der Oberfläche, welche hier durch die Zugfestigkeit σ_B dargestellt wurde, wird das Material so weit ermüdet sein, dass die Probenoberfläche aufbricht und es zu einer höheren Rauheit kommt. Damit erfolgt der Übergang in die zweite stationäre Phase. Vor dem Hintergrund der Spannungsakkumulation lag daher die Abschätzung nahe, bei einer abnehmenden Spannungsdifferenz $\sigma_B - \sigma_{x,II}$ einen abnehmenden Verschleißweg s_{II} zu finden, da die Spannung $\sigma_{x,II}$ schneller den Festigkeitswert erreicht. Ein solcher Zusammenhang konnte tatsächlich für die Komposite mit den 50 nm großen Partikeln sowie für das ungefüllte Polyurethan bestätigt werden. Dagegen war diese Korrelation für die Komposite mit den 10 und 100 nm großen Partikeln nicht so gut aufstellbar, da in beiden Fällen die Komposite mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% zu niedrige Spannungswerte in $\sigma_{x,II}$ besaßen. Die Ursachen für diese Abweichungen werden darin gesehen, dass die Beziehungen zwischen den Spannungsdifferenzen und den Verschleißwegen zum einen eine Abschätzung ist, zum anderen ist auch die Zugfestigkeitsgrenze σ_B eine Nä-

herung für die Spannungsgrenze für den vorliegenden dreidimensionalen Spannungszustand.

5.2.8 Finite Elemente Simulation des Flächenverschleißversuchs

In den Ergebnissen zu den linienförmigen (Kap.5.2.4) und flächenförmigen Verschleißversuchen (Kap.5.2.6) wurde die Schubbeanspruchung der Polyurethanproben diskutiert, durch die es zu einem Energieeintrag in das Material kommt. Je mehr Schubverformungsenergie nun vom Material elastisch aufgenommen werden kann, desto besser ist sein Verschleißverhalten. Drückt man die Schubverformungsenergie je Volumeneinheit des Probenmaterials aus, so gelangt man zum Begriff der elastischen Dehnungsenergiedichte W_e . Um die Richtigkeit des Einflusses der elastischen Dehnungsenergiedichte auf das Verschleißverhalten zu überprüfen, wurden Simulationsrechnungen unternommen, bei denen ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit den Partikelgrößen 10 nm, 50 nm und 100 nm bei den drei Füllgraden 5, 10 und 20 Gew.-% sowie das ungefüllte Polyurethan im Flächenverschleiß modelliert wurden.

5.2.8.1 Modellierung

Zur Simulation des flächenförmigen Verschleißversuches aus Kap.5.2.6 wurde die Prüfanordnung aus Polyurethanprobe und Blechstreifen als geometrisches Modell erzeugt. Da im Versuch der Blechstreifen zwischen zwei Polyurethanproben hindurch gezogen wurde, wurde der Blechstreifen aus Symmetriegründen nur zur Hälfte modelliert. Die Probe bestand aus 5378 vierseitigen und 4 dreiseitigen isoparametrischen Elementen, welche für den Ebenen Verzerrungszustand (EDZ) formuliert waren. Der EDZ bietet sich für Belastungsfälle an, bei denen die Ausdehnung in z -Richtung, also senkrecht zur beanspruchten x - y -Ebene, wesentlich größer ist als die Ausdehnungen in x - und y -Richtung ist und die z -Richtung kräftefrei ist. Die Vernetzung der Elemente erfolgte nach der Advanced-Front-Methode, wobei sich die Elementierung von der Angriffsfläche der äußeren Druckkräfte zum Blechstreifen hin von 10 auf 300 Elemente verfeinerte. Der Blechstreifen wurde als ein geometrisches Element mit Starrkörpereigenschaften modelliert. Bild 5.51 zeigt das FE-Modell.

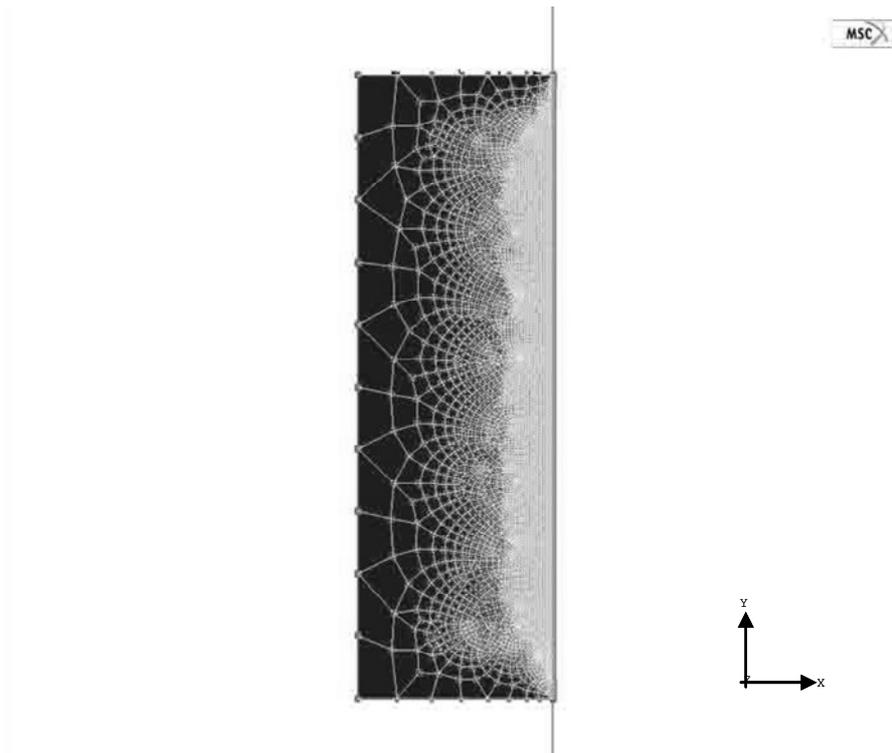


Bild 5.51: FE-Modell aus deformierbarer Probe und starrem Blechstreifen.

Die Probenhalterung wurde als Randbedingung mit $y = 0$ an der schmalen Ober- und Unterkante der Probe vorgegeben. Als weitere Randbedingung wurde die Symmetrieebene des Blechstreifens mit $x = 0$ festgelegt. Auf die Probe wirkte eine Druckkraft von 10 MPa, die als verteilte Linienlast eingegeben wurde. Um ein Durchziehen des Blechstreifens zu realisieren wurde an den Knoten der Stirnfläche des Bleches eine Zeit-Verschiebungs-Funktion angefügt, welche die im Versuch verwendete Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min beschrieb.

Da sich in Kriechversuchen an der im Verschleißversuch verwendeten Probengeometrie für kein Polyurethansystem ein Kriechwert $>0,1\%$ innerhalb einer Stunde bestimmen ließ, wurde die Probe als isotrop elastisch-plastisch ohne Zuweisung eines Kriechverhaltens angenommen. Um ein elastisch-plastisches Verhalten erfassen zu können, wurden dem Körper die Spannungs-Dehnungs-Werte aus den Zugversuchen zugewiesen. Da der Blechstreifen als starr angenommen wurde, war für ihn keine Materialbeschreibung erforderlich.

Die geometrische Tiefe in z -Richtung wurde mit 30 mm für den ebenen Dehnungszustand angegeben.

Da es sich um eine Analyse sich berührender Körper handelte, mussten Kontaktbedingungen festgelegt werden. Hierzu wurden der Probe deformierbare Eigenschaften zugewiesen, wogegen der Blechstreifen als starr angenommen wurde. Für jede der drei Versuchabschnitte mit jeweils einem Gleitweg von 160 mm wurde ein Lastfall definiert, um während der Simulation Veränderungen im Reibungskoeffizienten μ berücksichtigen zu können.

Durch die Reibung trat im Modell eine negative Energie auf, d.h., dass das System Energie abführt. Im Modell wurde dies durch eine nicht-positiv definite Steifigkeitsmatrix berücksichtigt, wodurch es durch den Kontakt zu einer nichtlinearen Randbedingung kam. Zur Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems wurde die vollständige Newton-Raphson-Methode verwendet. Die Newton-Raphson-Methode ist in der Mathematik das Standardverfahren zur Lösung nichtlinearer Gleichungen und Gleichungssysteme. Die grundlegende Idee ist dabei, dass die nichtlineare Funktion in einem Ausgangspunkt linearisiert wird, indem ihre Tangente bestimmt wird. Die Nullstelle der Tangente wird als verbesserte Näherung verwendet, um erneut eine Tangente der Funktion bestimmen zu können. Diese Iteration wird fortgesetzt, bis die Änderung der Näherungslösung eine festgesetzte Schranke unterschritten hat. Die vollständige Newton-Raphson-Methode ist gut geeignet für die meisten nichtlinearen Probleme, aber aufwendig für große Modelle mit einem direkten Löser. Das Rechenproblem ist dabei weniger signifikant als bei Problemstellungen, welche mit einem iterativen Löser gelöst werden sollen, da direkte Löser gegenüber iterativen Lösern bei Eigenwertproblemen ein gutes Konvergenzverhalten zeigen. Iterative Löser sind dagegen vorteilhaft, wenn die Lösung nicht sehr exakt sein muß, oder wenn der Einsatz direkter Löser zu aufwendig ist. Aufgrund der Vorzüge des direkten Lösers für den vorliegenden Fall bot sich zur Lösung des Gleichungssystems die Direct-Sparse-Methode an, welche sich zur Lösung dünn besetzter Matrizen eignet.

Für ein schnelleres Konvergenzverhalten wurde in den Lastfällen eine adaptive Inkrementierungsweite gewählt. Daraus resultierten für den gesamten Rechenablauf 151 Inkremente bei einer totalen Rechenzeit von ca. 3100 s.

5.2.8.2 Versuch und Simulation

Die Versuche aus den Kap.5.2.4 bis 5.2.6 haben gezeigt, dass der Verschleiß der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit zunehmendem Füllgrad zunahm. Um Aufschluß über die Schubbeanspruchung, welche das Material während des Versuches erfährt, zu erhalten, wurde der Flächenverschleißversuch aus Kap. 5.2.6 als Finite-Element-Modell modelliert. Mit Hilfe der Simulation sollte überprüft werden, ob und in welcher Weise die elastische Dehnungsenergiedichte durch den Partikelgehalt beeinflusst wird. Aufbauend auf den Versuchsergebnissen wurde mit zunehmendem Füllgrad eine Abnahme der Dehnungsenergiedichte W_e erwartet. Ebenso war zu erwarten, dass der W_e -Wert für das ungefüllte Polyurethan einen höheren Wert besitzen sollte als für die Komposite.

Aufbauend auf den Versuchsergebnissen aus Kap. 5.2.6 und 5.2.7 sollte hier nun das Materialverhalten der Polyurethan- ZrO_2 -Komposite mit den drei verwendeten Partikelgrößen Z1, Z2, Z3 (Partikelgrößen 10, 50 und 100 nm) und den Partikelgehalten von 5, 10 und 20 Gew.-% sowie des ungefüllten Polyurethans in einem FE-Modell nachgebildet werden.

Für den elastischen Dehnungsbereich des FE-Modells wurden als Materialparameter der Elastizitätsmodul E_z aus dem Zugversuch und die Querkontraktionszahl ν verwendet. Ab einer bleibenden Verformung von definitionsgemäß 0,01 % [122] wurde die Proportionalitätsgrenze σ_H bestimmt, oberhalb derer das Materialverhalten mit Hilfe der im Zugversuch aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Kurve dargestellt wurde.

Um ein verändertes Materialverhalten in Abhängigkeit von der Versuchszeit darstellen zu können, wurden die gemessenen Reibkraftkurven in drei Abschnitte zerlegt, für die jeweils ein Reibungskoeffizient ermittelt wurde. Im Simulationsmodell wurden diese drei Abschnitte dann dargestellt, indem ihnen jeweils der entsprechende Reibungskoeffizient zugewiesen wurde.

Tabelle 5.7 gibt die in den Simulationen verwendeten Kennwerte wieder.

Tabelle 5.7: Kennwerte der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite und des ungefüllten Polyurethans, welche in der Simulationen verwendet wurden.

Partikelgröße [nm]	Füllgrad [Gew.-%]	Elastizitätsmodul E_z [MPa]	Poisson-Zahl ν [/]	Proportionalitätsgrenze σ_H [MPa]	Reibungskoeffizienten		
					μ_{F1} (160mm)	μ_{F2} (320mm)	μ_{F3} (480mm)
10	5	3004,1	0,37	20,1	0,350	0,370	0,400
	10	3098,1	0,38	23,5	0,375	0,365	0,455
	20	3211,6	0,43	17,5	0,385	0,495	0,450
50	5	2982,3	0,40	23,6	0,460	0,520	0,615
	10	3052,5	0,37	20,8	0,565	0,560	0,585
	20	3240,3	0,40	20,2	0,450	0,550	0,555
100	5	2981,9	0,36	20,7	0,425	0,420	0,425
	10	3084,9	0,38	24,6	0,450	0,540	0,555
	20	3324,4	0,35	22,2	0,440	0,420	0,420
ungefüllt	0	3010,1	0,35	17,1	0,385	0,460	0,480

Die FE-Berechnungen haben gezeigt, dass zwischen dem Blechstreifen und der Komposite die größten Reibkräfte im Einlaufbereich der Probe auftreten (Bild 5.52). Dieser hohe Belastungsbereich erstreckte sich über einen kleinen Kontaktbereich mit einer Länge von ca. 0,25 mm, was rund 2 % der Berührungslänge entsprach. Hier bildeten sich Belastungsspitzen aus, die mehr als das 10-fache der Reibkräfte im übrigen Kontaktbereich betragen konnten. Daher ist davon auszugehen, dass während des Versuches vor allem in diesem hoch belasteten Bereich Abrasivpartikel entstanden, die von dem fortschreitenden Blechband transportiert wurden und über der gesamten Kontaktfläche abrasiv wirkten. Die abrasive Wirkung nahm mit zunehmendem Transportweg ab, was sich zum einen in dem Gefälle der Verschleißfläche von der Einlaufkante bis zur Kante, wo das Blech wieder austrat, zeigte, als auch in den Ergebnissen der FE-Simulation, die dieses Verhalten aufgrund der zum Blecheinlauf hin akkumulierten Reibkräfte ebenfalls wiedergaben.

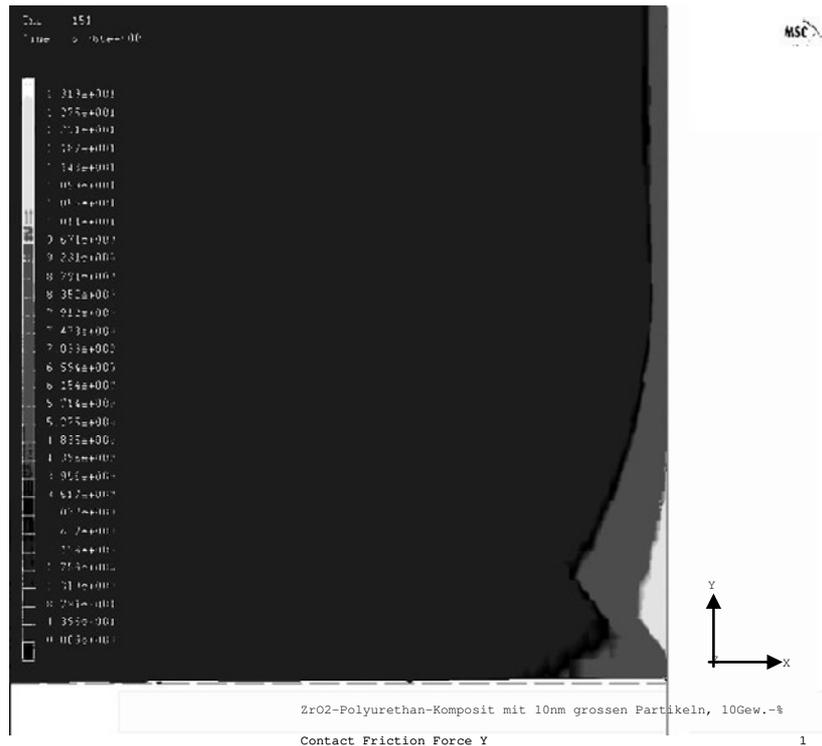


Bild 5.52: Im Bild ist rechts die Konzentration der Reibkräfte im Einlaufbereich des Bleches zu sehen.

Für alle drei Partikelgrößen ließ sich eine gegenläufige Korrelation der elastischen Dehnungsenergiedichte mit der rechnerisch bestimmten maximalen Verformung feststellen. Da diese maximale Verformung in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Profiländerung durch den Verschleiß stand, war die Dehnungsenergiedichte ein geeignetes Vergleichskriterium zum experimentellen Verschleißergebnis. Auf Seite 113 sind in Bild 5.53 bis Bild 5.55 die experimentellen und rechnerischen Ergebnisse grafisch gegenübergestellt. Im linken Bild sind jeweils die rechnerischen und experimentellen Verschleißtiefen über dem Füllgrad für die verschiedenen Partikelgrößen aufgetragen und zum Vergleich die Werte der ungefüllten Probe gezeigt. Im rechten Bild sind der Verschleißkoeffizient $k_{s,F}$ gegenüber der elastischen Dehnungsenergiedichte W_e dargestellt. Man kann deutlich eine gute Übereinstimmung der gemessenen und simulierten Ergebnisse erkennen.

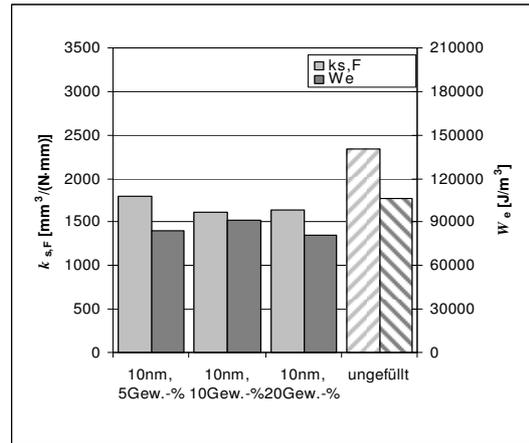
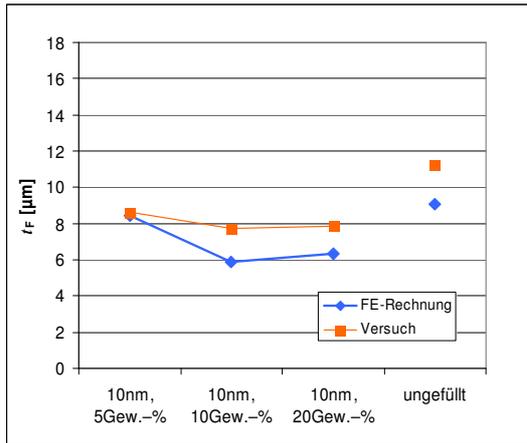


Bild 5.53: Rechnerische und experimentelle Werte für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit 10 nm großen Partikeln und für ein ungefülltes PU. Links sind die Verschleißtiefen t_F , rechts die elastische Dehnungsenergiegedichte W_e und der Verschleißkoeffizient $k_{s,F}$ gegenübergestellt.

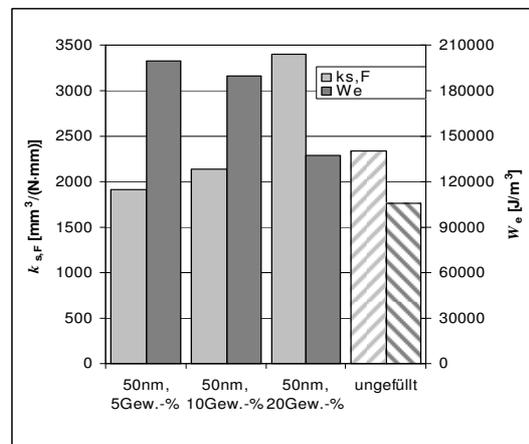
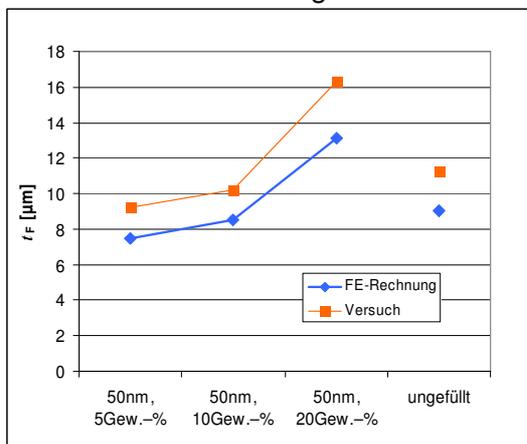


Bild 5.54: Rechnerische und experimentelle Werte für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit 50 nm großen Partikeln und für ein ungefülltes PU. Links sind die Verschleißtiefen t_F , rechts die elastische Dehnungsenergiegedichte W_e und der Verschleißkoeffizient $k_{s,F}$ gegenübergestellt.

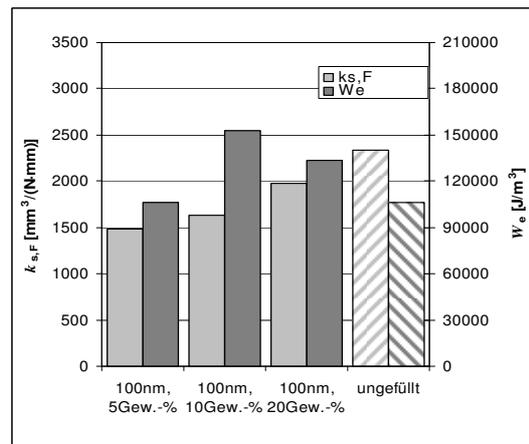
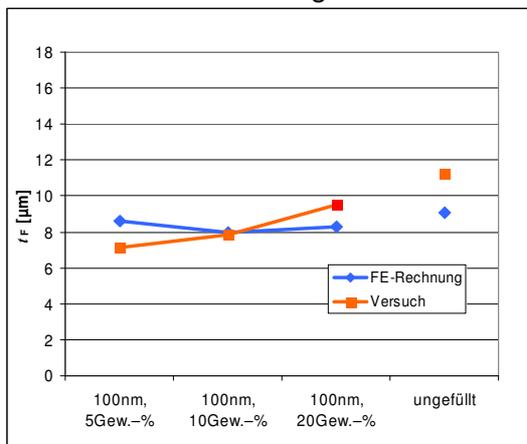


Bild 5.55: Rechnerische und experimentelle Werte für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit 100 nm großen Partikeln und für ein ungefülltes PU. Links sind die Verschleißtiefen t_F , rechts die elastische Dehnungsenergiegedichte W_e und der Verschleißkoeffizient $k_{s,F}$ gegenübergestellt.

Die Ergebnisse in Bild 5.53 bis Bild 5.55 zeigen in der linken Spalte für die Verschleißtiefen t_F eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen. Danach ist zu erkennen, dass die Komposite mit den 10 nm großen Partikeln bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% die höchste Verschleißtiefe aufwiesen, dagegen war bei den Füllgraden von 10 und 20 Gew.-% eine geringe Abhängigkeit vom Füllgrad zu sehen. Die Komposite mit den 50 nm großen Partikeln wiesen mit steigendem Füllgrad einen signifikanten Anstieg in der Verschleißtiefe auf. Bei den Kompositen mit den 100 nm großen Partikeln konnte der experimentell gefundene Anstieg der Verschleißtiefe bei steigendem Füllgrad in der Simulation nicht so gut nachgebildet werden, da bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% ein gegenüber den experimentellen Daten höherer Simulationswert, bei einem Füllgrad von 20 Gew.-% dagegen ein niedrigerer Simulationswert ermittelt wurde. Verglichen mit den Abweichungen zwischen Experiment und Simulation der Komposite mit 10 und 50 nm großen Partikeln ergaben sich jedoch Abweichungen der gleichen Größenordnung.

Eine Ursache der Abweichungen in den rechnerischen Verschleißtiefen zum Experiment wird in dem während des Versuches entstehenden Abrieb gesehen, welcher in der Simulation nicht nachgebildet werden konnte. Der entstehende Abrieb bewirkte zur Schubbelastung zwischen den Reibpartnern eine zusätzliche Abrasion, wodurch es im Experiment zu höheren Verschleißtiefen t_F als in der Simulation kam.

In der rechten Bildspalte von Bild 5.53 bis Bild 5.55 ist zu sehen, wie die in der Simulation berechnete elastische Dehnungsenergiedichte mit den experimentell bestimmten Verschleißkoeffizienten eine gute gegenläufige Korrelation bildet. Dabei bildete nur die Dehnungsenergiedichte für das Komposit mit 5 Gew.-% an 100 nm großen Partikeln eine Ausnahme. Dies lag vermutlich daran, dass hier ein relativ niedriger Wert für die Proportionalitätsgrenze ermittelt wurde, da die Proportionalitätsgrenze das Ende der elastischen Verformung kennzeichnet und damit bei der Bestimmung des Integrals unter der Spannungs-Dehnungs-Kurve zur Ermittlung der Dehnungsenergiedichte beteiligt war. Betrachtet man hingegen das elastisch-plastische anstatt das elastische Materialverhalten im Verschleißversuch und führt sich hierzu die Ergebnisse der Kerbschlagbiegeversuche (Bild 5.49, S.102) vor Augen, so zeigt der niedrige W_e -Wert des Komposits mit 5 Gew.-% Partikelgehalt, dass dieses Material gegenüber den Kompositen mit den höheren Partikelgehalten von 10 und 20 Gew.-% einen höheren plastischen Verformungsanteil besitzen sollte. Vor diesem Hintergrund gibt die elastische Dehnungsenergie einen Hinweis auf ihren Beitrag am Verschleißverhalten, kann demnach aber das Verhalten nicht alleine erklären, da plastische Verformungsanteile mit zu berücksichtigen sind.

In Bild 5.53 bis Bild 5.54 sowie - bis auf das Komposit mit 5 Gew.-% - in Bild 5.55 zeigte sich eine Gegenläufigkeit zwischen der elastischen Dehnungsenergiedichte und dem Verschleißkoeffizienten. Das bedeutet, dass bei einer Abnahme der elastisch wiedergewinnbaren Ener-

gie (d.h. bei steigendem Füllgrad) ein höherer Energieanteil für die Bildung von Abriebspartikeln verwendet wurde, wodurch der Verschleißkoeffizient zunahm. Bei den Kompositen mit den 10 nm großen Partikeln (Bild 5.53) zeigte sich keine signifikante Veränderung der Dehnungsenergiedichte in Abhängigkeit vom Füllgrad. Dementsprechend war auch nur eine geringe Änderung im Verschleißkoeffizienten zu sehen, was sich auch in einer geringen Änderung der Verschleißtiefe (im linken Bild) zeigte. Dagegen führte die Verwendung von 50 nm großen Partikeln bei einer Füllgraderhöhung von 5 auf 20 Gew.-% zu einer deutlichen Abnahme der elastischen Dehnungsenergiedichte, gleichzeitig war für den Verschleißkoeffizienten eine starke Zunahme zu sehen. Hierzu ist im linken Bild (Bild 5.54) ein adäquater Anstieg der Verschleißtiefe zu sehen.

Für die Komposite mit den 10 nm großen Partikeln sind in Bild 5.53 sehr niedrige Werte der elastischen Dehnungsenergie zu sehen. Das weist darauf hin, dass ihr gutes Verschleißverhalten nicht durch ein elastisches bzw. elastisch-plastisches Verhalten, sondern durch hohe Festigkeit aufgrund des guten Dispergierzustandes und den starken Wechselwirkungen zwischen Oberflächenmodifikator und Polyurethanmatrix begründet war, welche dem Material hierfür günstige Materialeigenschaften für Elastizitätsmodul und Proportionalitätsgrenze sowie einen niedrigen Reibungskoeffizienten verliehen.

Die hohen elastischen Dehnungsenergien der Komposite mit den 50 nm großen Partikeln waren auf ihre hohen Reibungskoeffizienten zurückzuführen. Ein hoher Reibungskoeffizient resultierte in einer hohen Reibkraft, welche als Schubkraft aufgebracht wurde. Diese Kraft erzeugte die Verformung der Probe. In der Spannungs-Dehnungs-Kurve wird die von dieser Kraft und der Spannungs-Dehnungs-Kurve eingeschlossene Fläche als Dehnungsenergiedichte berechnet. Je höher also die Kraft ist, desto höher resultiert die Dehnungsenergiedichte, solange die Fließgrenze nicht überschritten wird. Damit lieferte die Simulation als weitere Ursache für den hohen Verschleiß der Komposite mit den 50 nm großen Partikeln ihren gegenüber den anderen Kompositen hohen Reibungskoeffizienten (vergl. Tabelle 5.7, S.110). Da in den linienförmigen Verschleißversuchen bei diesen Kompositen jedoch ein solch hoher Reibungskoeffizient nicht auftrat, ist er im Flächenverschleißversuch auf die hohe Abriebsbildung zurückzuführen, welche aber in der Simulation nicht dargestellt werden konnte. Daher ist anzunehmen, dass die berechnete elastische Dehnungsenergiedichte durch einen durch Abrieb bedingten erhöhten Reibungskoeffizienten gegenüber den anderen Kompositen zu hoch ausgefallen ist.

In Bild 5.55 ist für die Komposite mit den 100 nm großen Partikel diese Gegenläufigkeit zwischen der elastischen Dehnungsenergiedichte W_e und dem Verschleißkoeffizienten $k_{s,F}$ nicht so deutlich zu sehen, da der W_e -Wert bei 5 Gew.-% einen niedrigen Wert annahm, wodurch die lineare Abnahme der Dehnungsenergiedichte bei zunehmendem Füllgrad nicht mehr gegeben war. Die Ursachen hierfür werden darin gesehen, dass die Proportionalitätsgrenze bei

0,01 % bleibender Dehnung für dieses Komposit einen niedrigeren Wert lieferte als für das Komposit mit 10 Gew.-%, welcher unter den drei Füllgraden den höchsten Wert besaß (vergl. Tabelle 5.7, S.110). Oberhalb der Proportionalitätsgrenze wurde das Material in der Simulation nicht mehr als linear-elastisch behandelt, sondern als elastisch-plastisch betrachtet, weshalb die elastische Dehnungsenergiedichte nur bis zu diesem Punkt bestimmt wurde. Ein weiterer Grund, welcher den W_e -Wert beeinflusste, war der Elastizitätsmodul, welcher für dieses Material mit 2981 MPa der niedrigste unter allen in der Simulation betrachteten Materialien war, was ebenfalls den Wert der Dehnungsenergiedichte senkte.

Für die Füllgrade von 10 und 20 Gew.-% tritt wieder die Gegenläufigkeit zwischen der Dehnungsenergiedichte und dem Verschleißkoeffizienten hervor.

Für das ungefüllte Polyurethan wurde eine elastische Dehnungsenergie gefunden, welche höher als für die Komposite mit den 10 nm großen Partikeln war, unterhalb der Werte der Komposite mit den 50 nm großen Partikeln und in der Größenordnung der Komposite mit den 100 nm großen Partikeln lag. Dies entsprach der Erwartung, da nach den bisherigen Messungen zum Verschleiß und zur Bestimmung technologischer Kenngrößen das ungefüllte Polyurethan ein elastisches Dehnungsvermögen besitzen sollte, welches dem der Komposite mit den 100 nm großen Partikeln entsprach.

Da im Flächenverschleißversuch wie im linienförmigen Verschleißversuch sich die Verschleißkoeffizienten relativ zueinander vergleichbar verhielten, sind die Aussagen zur Dehnungsenergiedichte, welche durch die Simulationen gewonnen werden konnten, übertragbar auf die linienförmigen Verschleißversuche.

5.2.8.3 Zusammenfassung und Diskussion

Zur Überprüfung des Einflusses durch den Partikelgehalt und der Partikelgröße auf die elastische Dehnungsenergiedichte wurde ein FE-Modell des Versuchsaufbaus für den flächenförmigen Verschleißversuch modelliert. Da auf der einen Seite der Verschleiß durch die Finite-Elemente-Methode nicht direkt darstellbar war, auf der anderen Seite die Größe des Modells in einem angemessenen Rahmen bleiben sollte, wurde zur Beurteilung des Verschleißverhaltens die Verschleißtiefe betrachtet, welche sich mit den experimentellen Verschleißwerten korrelieren ließ.

Aus den Simulationsergebnissen folgte, dass die Komposite mit den 10 nm großen Partikeln eine geringere Verschleißtiefe aufwiesen als die Komposite mit den 50 nm großen Partikeln. Der Einsatz der 100 nm großen Partikel zeigte sich wiederum in Verschleißtiefen, die dem Niveau der kleinen 10 nm-Partikel entsprachen, allerdings sind diese Komposite in der Simulation unempfindlicher bei hohen Partikelgehalten, sodass es dort zu einer geringeren Zunahme der Verschleißtiefe im Versuch kam.

Das ungefüllte Polyurethan besaß eine Verschleißtiefe, welche in der Simulation gegenüber den Kompositen mit den 100 nm großen Partikeln auf vergleichbarem Niveau lag, wie es im Versuch auch beobachtet wurde. Die gegenüber den experimentellen Daten kleineren Verschleißtiefen der Simulation wurden darauf zurückgeführt, dass in der Simulation keine Abriebsbildung dargestellt werden konnte.

Die Dehnungsenergiedichte ließ sich mit den experimentellen Verschleißkoeffizienten korrelieren. So zeigten bei den Kompositen mit einer Partikelgröße von 10 nm sowohl Dehnungsenergiedichte als auch der Verschleißkoeffizient keine signifikanten Veränderungen in ihren Niveaus. Die niedrigen W_e -Werte dieser Komposite wiesen auf eine hohe Festigkeit als Ursache für gute Verschleißwerte hin. Der Abnahme im Niveau von W_e bei den Kompositen mit den 50 nm großen Partikeln stand eine Zunahme des Verschleißkoeffizienten gegenüber. Da bei dem Komposit mit 5 Gew.-% an 100 nm großen Partikeln ein unerwartet niedriger Wert der Dehnungsenergiedichte ermittelt wurde, konnte ein gegenläufiges Verhalten von W_e und Verschleißkoeffizient nur für die Füllgrade von 10 und 20 Gew.-% der Komposite dieser Partikelgröße gefunden werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die elastische Dehnungsenergiedichte W_e für das ungefüllte Material sowie für die Komposite mit den 100 nm großen Partikeln auf ähnlichem Niveau lagen, sodass ein ähnlicher Beanspruchungszustand vorlag.

Als Einflussfaktoren auf die Dehnungsenergiedichte stellte sich der Reibungskoeffizient heraus, welcher durch Abriebsbildung bei den Kompositen mit den 50 nm großen Partikeln zu hohen Werten führte. Der hohe Reibungskoeffizient stellte sich damit auch als mögliche Einflussgröße des hohen Verschleißes dieser Komposite im Versuch heraus. Weiterhin deuteten die niedrige Dehnungsenergiedichte des Komposits mit 5 Gew.-% an 100 nm großen Partikeln in einem Vergleich mit den Ergebnissen der Kerbschlagbiegeversuche darauf hin, dass zur Beschreibung des Verschleißverhaltens nicht nur das elastische, sondern auch das plastische Materialverhalten zu berücksichtigen war. Damit konnten mit den Simulationen die Informationen über das Materialverhalten der untersuchten Stoffsysteme gefunden werden, welche zur Erklärung der Versuchsergebnisse benötigt wurden, da experimentelle und simulierte Ergebnisse in Einklang gebracht werden konnten.

Da in den linienförmigen Verschleißversuchen wie in den Flächenverschleißversuchen zum einen mit steigendem Partikelgehalt ein zunehmender Verschleißkoeffizient ermittelt wurde, zum anderen eine vergleichbare Abhängigkeit zur Partikelgröße gemessen wurde, waren die Simulationsergebnisse auch auf die Interpretation der linienförmigen Verschleißversuche anwendbar.

5.2.9 Zusammenfassung und Diskussion

Die Reibungskoeffizientenkurve der ZrO_2 -Proben sowie des ungefüllten Materials war gekennzeichnet durch eine plötzliche Zunahme des Reibungskoeffizienten μ , mit dem durch eine einsetzende Werkstoffermüdung der Übergang aus der ersten stationären Verschleißphase (Phase II, Reibweg s_{II}) in die zweite stationäre Verschleißphase (Phase III, Reibweg s_{III}), dem erhöhten Verschleiß, einherging.

Um beide Verschleißphasen charakterisieren zu können wurde in dieser Arbeit ein bilinearer Ansatz zur Bestimmung der Verschleißkoeffizienten in den beiden Verschleißphasen II und III entwickelt, welcher durch Verschleißratenmessungen verifiziert werden konnte (Kap.5.1, S.45, Kap.5.2.3, S. 54).

Die Ergebnisse aus den linienförmigen Verschleißversuchen ohne und mit vorhergehendem Run-in sowie aus den Flächenverschleißversuchen lieferten qualitativ übereinstimmende Ergebnisse. Danach bewirkte eine Zunahme des Partikelgehaltes von 5 bis 20 Gew.-% eine Zunahme des Verschleißkoeffizienten. Durch ein vorhergehendes Run-in konnte der Verschleißkoeffizient bei den Kompositen mit den 10 nm und 50 nm großen ZrO_2 -Partikeln gegenüber den Versuchen ohne Run-in gesenkt werden. Die Abnahme des Verschleißkoeffizienten betrug für die 10 nm großen Partikel zwischen 23 und 38 %, für die 50 nm großen Partikel lag der Unterschied zwischen 24 und 34 %. Dieser Effekt stellte sich bei den Kompositen mit den 100 nm großen Partikeln dagegen erst bei einem höheren Füllgrad von 20 Gew.-% ein (Bild 5.42, S.86) und erreichte dort eine Abnahme des Verschleißkoeffizienten um 35 %. In allen Verschleißversuchen wurden für die Komposite mit den 50 nm großen Partikeln die höchsten Verschleißkoeffizienten ermittelt. In Kerbschlagbiegeversuchen konnte als Grund für dieses Verhalten gegenüber den anderen Partikelgrößen die niedrigste Zähigkeit bei gleichen Füllgraden gefunden werden. Da es sich im Verschleißversuch um eine Schubbeanspruchung handelt, kommt es zu einer Dehnung oberflächennaher Bereiche. Im linienförmigen Verschleißversuch, bei dem eine zyklisch wiederkehrende Schubbeanspruchung stattfindet, können nach einem Gleitkontakt die betroffenen Materialbereiche bis zum nächsten Kontakt relaxieren. Da diese Relaxation bei hohen Scherspannungen aber nicht vollständig erfolgt, kommt es zu einer Akkumulation der residuellen Dehnungen. Dabei erhöht sich die Dehnungsenergie in der Probe, bis es nach Überschreiten des plastischen Dehnungsbereiches zu einem Aufbrechen der Oberfläche kommt. Eine Analyse der Spannungskomponenten im Kontaktbereich der Verschleißpartner hat gezeigt, dass das Aufbrechen der Oberfläche bei einem Überschreiten des Zugfestigkeitswertes auftrat, wodurch die zweite stationäre Verschleißphase eingeleitet wurde (Bild 5.50, S.106). Mit dem Aufbrechen der Oberfläche endete der Verschleißweg s_{II} . Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden daher in Kap.5.2.7 (S.97) Messungen zur Festigkeit, Zähigkeit und Härte durchgeführt. So haben

Zugversuche gezeigt, dass mit zunehmendem Füllgrad die Bruchdehnung abnahm. Da mit zunehmendem Füllgrad der Elastizitätsmodul zunahm, führte dies zu einer Erhöhung der Steifigkeit des Materials und damit zu höheren Kräften in den Modifikatormolekülen, welche durch die Wechselwirkungskräfte mit der Matrix aufzunehmen waren. Dadurch wurden bei hohen Füllgraden die Bindungskräfte der Modifikatormoleküle mit der Matrix bereits bei niedrigeren Dehnungen überschritten als bei niedrigen Füllgraden. Je zäher daher das Material war, desto mehr Dehnungsenergie konnte es aufnehmen, bevor es zu einem Versagen kam, wodurch seine Verschleißbeständigkeit erhöht wurde. Damit wurde in den Versuchen das gegenläufige Verhalten von Zähigkeit und hoher Härte auf das Verschleißverhalten deutlich, da sich eine hohe Härte bzw. ein hoher Elastizitätsmodul in einer Verringerung der Zugfestigkeiten und damit der elastischen Dehnungsbereiche auswirkten.

Die Verschleißversuche haben gezeigt, dass die Komposite mit den 10 nm großen Partikeln ein besseres Verschleißverhalten aufwiesen als die Komposite mit den 50 nm großen Partikeln. Das lag daran, dass die 10 nm großen Partikel sich zum einen besser in der Polymermatrix dispergieren ließen, zum anderen daran, dass sie eine höhere spezifische Oberfläche besaßen als die 50 nm großen Partikel. Beides wirkte sich in einem besseren Verstärkungseffekt der Matrix aus, da eine gute Dispersion eine hohe spezifische Oberfläche der Partikel schuf, welche viele Anbindungsmöglichkeiten der Polyurethanmoleküle an die OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche anbieten konnte. Dadurch wurde eine höhere Festigkeit durch starke Wechselwirkungskräfte mit der Polyurethanmatrix erreicht. Daher kam es bei den Kompositen mit den größeren Partikeln von 50 nm durch schwächere Wechselwirkungen der Oberflächenmodifikatormoleküle mit der Matrix zu einem früheren Versagen als bei den Kompositen mit den 10 nm großen Partikeln.

Die Versuche mit den Kompositen mit 100 nm großen Partikeln zeigten dagegen, dass es trotz einer Partikelgrößenzunahme zu einer Verbesserung der Verschleißigenschaften kam. Diese Ergebnisse lieferten in ihren Niveaus vergleichbare Zahlen zu den Werten des ungefüllten Polyurethans. Das ungefüllte Polyurethan gewann seine hohe Verschleißbeständigkeit aus seinem zähen Verhalten. Die Komposite mit 100 nm großen Partikeln wiesen gegenüber den Kompositen mit den kleineren Partikeln eine hohe Agglomeration der Partikel auf. Dadurch nahmen die Wechselwirkungen der Oberflächenmodifikatormoleküle mit der Matrix weiter ab. Damit verloren die Partikel an Verstärkungseffekt und das Komposit näherte sich in seinem Verhalten dem des ungefüllten Materials. Diese Komposite waren dadurch in der Lage, die Dehnungsenergie im Verschleißversuch durch eine höhere Zähigkeit der Matrix besser zu absorbieren als es bei gut dispergierten Partikeln möglich war.

Gegenüber der zyklischen Schubbeanspruchung im linienförmigen Verschleißversuch trat im Flächenverschleißversuch eine kontinuierliche Schubbeanspruchung auf. Diese Beanspruchung leitete eine Schubverformungsenergie, die Dehnungsenergie, in die Probe ein, welche

zu einer allmählich ansteigenden Schubverformung führte. In einer Simulation mit Hilfe der Methode der finiten Elemente (S.107) konnte der Einfluss von Partikelgröße und Partikelgehalt auf die elastische Dehnungsenergiedichte gezeigt und mit dem Verschleißverhalten in Beziehung gesetzt werden. Damit konnte die Dehnungsenergiedichte als wesentliche Einflußgröße auf das Verschleißverhalten identifiziert werden.

Durch ein lokales Überschreiten der ertragbaren Dehnungsenergie wurde im Verschleißversuch die Oberfläche geschädigt, wodurch sich Verschleißpartikel bildeten. Da im Flächenverschleißversuch der Kontakt nicht wie im linienförmigen Verschleißversuch auf einen Berührungspunkt der Kontaktpartner beschränkt war sondern sich auf eine hierzu relativ große Fläche ausdehnte, konnten die Abriebspartikel die Kontaktzone nicht unmittelbar verlassen. Sie verblieben zwischen Komposit und Blechband, bis sie im Laufe des Versuchs aus der Kontaktzone heraustransportiert wurden. Dieser Umstand bedingte eine Erhöhung der Rauheit auf der Kompositoberfläche. Wie in der Diskussion über das Verhalten der Reibungskoeffizienten im linienförmigen Verschleißversuch ohne und mit Run-in ausgeführt (S.88), erhöhte sich der Reibungskoeffizient bei zunehmendem Füllgrad umso mehr, je rauer die Oberfläche war. Dieser Umstand ließ sich auch an den Kompositen aus dem Flächenverschleiß mit den Partikelgrößen 10 nm und 100 nm durch eine bei zunehmendem Partikelgehalt erhöhte Abriebsbildung zwischen Komposit und Blechstreifen feststellen. Dagegen zeigten die Komposite mit 50 nm großen Partikeln nach dem Versuch auf ihrer Oberfläche eine bei allen Füllgraden etwa gleichmäßige Rauheit, womit auch der Reibungskoeffizient keinen Füllgradeinfluss zeigte. Dieses konstante Verhalten hing möglicherweise damit zusammen, dass es bei dieser Partikelgröße zu einer erhöhten Abriebsbildung gekommen war, die den Füllgradeinfluss auf den Reibungskoeffizienten nicht mehr erkennen ließ.

Da in den linienförmigen Verschleißversuchen für den Verschleißkoeffizienten qualitativ vergleichbare Abhängigkeiten zu Füllgrad und Partikelgröße wie im Flächenverschleißversuch gefunden werden konnten, ließen sich die Erkenntnisse zur Dehnungsenergiedichte aus den Simulationen auch auf den linienförmigen Verschleiß anwenden.

Die abnehmende Verschleißfestigkeit bei zunehmendem Füllgrad warf die Frage auf, ob sich durch die Wahl eines anderen Oberflächenmodifikators die Verschleißigenschaften günstig beeinflussen ließen. Hierauf wird im nachfolgenden Kapitel 5.3 eingegangen.

5.3 Oberflächenmodifikatorvariation an ZrO₂

Mit dem Ziel, im Ball-on-Disk-Test eine Verringerung des Verschleißkoeffizienten sowie eine Erhöhung des Verschleißweges der ersten stationären Phase erzielen zu können, sollte die Anbindung der Partikel an das Polyurethansystem durch eine Variation des Oberflächenmodifikators verbessert werden. Im Hinblick auf die drei Partikelqualitäten Z1 (Primärpartikelgröße 10 nm), Z2 (Primärpartikelgröße 50 nm) und Z3 (Primärpartikelgröße 100 nm), welche bereits in Kap.5.2 beschrieben wurden, wurde die Partikelart Z1 wegen ihrer gegenüber den anderen Partikelarten Z2 und Z3 größeren spezifischen Oberfläche ausgewählt. Als Oberflächenmodifikatoren wurden 2-Komponentensysteme verwendet. Da sich die Trioxadecansäure bereits in früheren Arbeiten als ein Oberflächenmodifikator erwiesen hatte, der zum einen an das ZrO₂ sehr gut anbindet, zum anderen in zahlreichen Systemen eine hervorragende Kompatibilität zwischen Partikeln und Matrix herstellen konnte, wurde sie als eine dieser beiden Komponenten beibehalten. Auf die Trioxadecansäure wurde nun ein weiterer Oberflächenmodifikator aufgebracht, der zur Polyurethanmatrix eine bessere Kompatibilität ermöglichen sollte als das mit der Trioxadecansäure möglich war. Hierzu wurden insgesamt 7 verschiedene Oberflächenmodifikatoren zur Verwendung als zweite Komponente untersucht.

Bei der Variation der Oberflächenmodifikatoren wurden multifunktionale Säuren ausgewählt, deren Säuregruppen an den mit Trioxadecansäure modifizierten Partikeln kovalent anbinden konnten und deren OH-Gruppen mit der Polyurethan-Matrix reagieren konnten. Die Einarbeitung der Partikel erfolgte dabei zunächst über den Knetvorgang, der sich bei den mit Trioxadecansäure modifizierten Partikeln sehr gut bewährt hatte. Beim Kneten wird ZrO₂ vorgelegt und das Polyol Baygal[®] K55 / K30 zugegeben, bis eine hochviskose Paste entsteht. Durch das Kneten kommt es zu einer Deagglomeration der agglomerierten Partikel, wodurch neue Oberflächen entstehen, an die der Modifikator angreifen konnte.

Das Knetverfahren setzt ein bildsames Material voraus, d.h., dass das zu knetende Material eine hohe Kohäsion und eine niedrige Adhäsion besitzt, um eine gute Homogenisierung erzielen zu können. Diese Voraussetzung war jedoch nicht bei allen untersuchten Modifikatorsystemen erfüllt. Daher wurden Versuche unternommen, bei denen die Partikel zunächst in Trioxadecansäure vordispersiert wurden. Die Trioxadecansäure sollte dadurch zunächst eine gute Anbindung des Oberflächenmodifikators an die Partikeloberfläche herstellen. Während des Knetvorgangs wurde Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA) bzw. Gluconsäure hinzugegeben. Mit Hilfe der zweiten Komponente sollte die kovalente Anbindung der modifizierten Partikel an die Polymermatrix verbessert werden.

Weiterhin wurde alternativ ein Mahlverfahren mittels einer Rührwerkskugelmühle der Fa. Drais eingesetzt, da hierbei die Forderung an eine bildsamen Masse entfiel. Ziel war es dabei auch, den mehrstündigen Knetprozess durch einen kürzeren Mahlprozess zu ersetzen. Auf

diese Weise kann die Auswahl an Oberflächenmodifikatorsystemen erweitert werden, da die Forderung zur Herstellung knetbarer Massen nicht mehr eine Voraussetzung für die Auswahl der Oberflächenmodifikatoren ist.

Hinweise aus dem Stand der Technik weisen auf Einflussgrößen der Molekülstruktur auf das Verschleißverhalten, die gegeneinander zu vergleichen waren. So sind Hydroxyl-Gruppen für ein kovalentes Anbinden des Oberflächenmodifikators an die Polyurethanmatrix ein geeignetes Mittel, auf der anderen Seite können sie den Reibungskoeffizienten erhöhen, was sich in einem höheren Verschleiß auswirken kann [34]. Lineare Kohlenstoffkettenmoleküle versprechen Vorteile in einem elastischen Verhalten zwischen Partikel und Matrix, gleichzeitig weisen solche Moleküle kleine Seitenketten auf, was zwar den Reibungskoeffizienten senkt, aber auch zu einem höheren Verschleiß führt als bei sperrigen Molekülen [75]. Daher können gegenläufige Einflussgrößen aus der Struktur der Oberflächenmodifikatoren rühren.

Unter Einsatz des Mahlens wurden zwei Oberflächenmodifikatoren variiert. Weiterhin wurde der Einsatz von Ethylglykol auf das Dispergierverhalten untersucht.

Tabelle 5.8 gibt einen Überblick über die verwendeten Oberflächenmodifikatorsysteme und der Einarbeitungsmethoden der Nanopartikel. Weiterhin sind die durch Probenpräparation erreichten arithmetischen Mittenrauwerte der Komposite in dieser Tabelle enthalten.

Tabelle 5.8: Zusammensetzungen und Herstellungsmethoden der Polyurethan-ZrO₂-Komposite mit 10 Gew.-% Partikelgehalt (Qualität Z1) und variierten Oberflächenmodifikatoren sowie die arithmetischen Mittenrauwerte R_a der Komposite.

Oberflächenmodifikator und eingesetzte Menge (bez. auf Partikelgehalt)	Einarbeitung der Nanopartikel	Arith.Mittenrauwert R_a [μm]
10 Gew.-% Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure	geknetet	0,065
10 Gew.-% Lävulinsäure	geknetet	0,028
10 Gew.-% Zitronensäure	geknetet	0,031
10 Gew.-% 6-Aminohexansäure	geknetet	0,059
12,5 Gew.-% TODS/ 2,5 Gew.-% Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure	TODS geknetet, H-EDTA hinzugegeben	0,025
12,5 Gew.-% TODS / 2,5 Gew.-% Gluconsäure	TODS geknetet, Gluconsäure hinzugegeben	0,051
12,5 Gew.-% TODS/ 2,5 Gew.-% Gluconsäure	Mörsermühle	0,074
14,75 Gew.-% 6-Aminohexansäure	Mörsermühle	0,085
12,5 Gew.-% TODS/ 2,5 Gew.-% Gluconsäure/ 1,6 Gew.-% Ethylenglykol	Mörsermühle	0,062
12,5 Gew.-% TODS/ 2,5 Gew.-% Gluconsäure/ 0,8 Gew.-% Ethylenglykol	Mörsermühle	0,043

5.3.1 Untersuchung des Dispergierzustandes der ZrO₂-Polyurethan-Komposite

Alle Komposite besaßen einen Partikelgehalt von 10 Gew.-% ZrO₂ mit einer Primärpartikelgröße von 10 nm (Partikelqualität Z1). Die untersuchten Komposite ließen sich in drei Gruppen

unterteilen, welche sich nach dem Einarbeitungsverfahren der Partikel in das Polyol richtete. Die drei Gruppen ließen sich wie folgt unterteilen:

1. Einarbeitung der Partikel durch Kneten
2. Vordispersieren der Partikel durch Kneten und Zugabe von H-EDTA bzw. Gluconsäure
3. Einarbeitung der Partikel durch Mahlen

Das nanopartikelhaltige Polyol (K55 / K30 der Fa. Bayer im Verhältnis 1:1) wurde an die Fa. Bayer verschickt, wo es mit dem Standardisocyanat im Verhältnis 1:1,25 zu einem Polyurethan-Komposit vernetzt wurde.

Zur Untersuchung des Dispergierzustandes der ZrO_2 -Proben wurden Aufnahmen mittels eines Transmissionselektronenmikroskops angefertigt.

Bild 5.56 zeigt die TEM-Aufnahmen derjenigen Proben, deren Oberflächenmodifikatoren durch Kneten aufgebracht wurden. Mittels dieses Verfahrens erbrachte der Oberflächenmodifikator Zitronensäure den besten Dispergierzustand, es waren jedoch immer noch zahlreiche Agglomerationen zu sehen (Bild 5.56, a). Die Proben mit 10 Gew.-% 6-Amino-Hexansäure und 10 Gew.-% Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA) (Bild 5.56, b+c) ließen erkennen, dass sich keine gleichmäßige Dispergierung einstellen konnte, sondern sich die Partikel um einzelne Zentren sammelten und dort große Häufungen bildeten. Besonders große Agglomerate bildeten sich beim Kneten unter Verwendung von 10 Gew.-% Lävulinsäure (Bild 5.56, d).

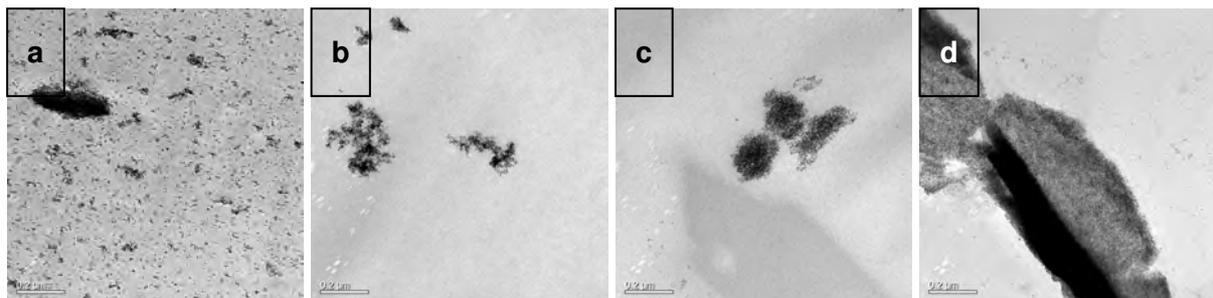


Bild 5.56: TEM-Aufnahmen von Proben, deren Partikel durch Kneten oberflächenmodifiziert wurden. Die verwendeten Oberflächenmodifikatoren sind von links nach rechts:

- a) 10 Gew.-% Zitronensäure
- b) 10 Gew.-% 6-Aminohexansäure
- c) 10 Gew.-% H-EDTA
- d) 10 Gew.-% Lävulinsäure

Unter Verwendung des Knetens zum Vordispersieren der Partikel in Trioxadecansäure mit Zugabe eines zweiten Oberflächenmodifikators wurde die beste Dispergierung mit 12,5 % Trioxadecansäure/ 2,5 Gew.-% Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure erzielt (Bild 5.57, a),

jedoch haben sich auch hier Agglomerate gebildet. Wurde anstelle von Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure 2,5 Gew.-% Gluconsäure verwendet (Bild 5.57, b), bildeten sich gegenüber dem Komposit mit Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure mehr Zentren, an denen die Partikel zu agglomerieren begannen, wodurch sich die Dispergierungsqualität verschlechterte.

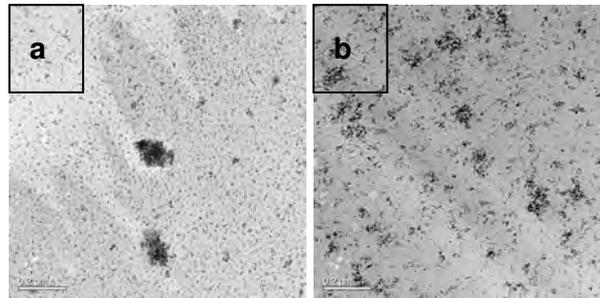


Bild 5.57: TEM-Aufnahmen von Proben, deren Partikel durch Vordispergieren in TODS durch Kneten und Zugabe einer zweiten Komponente oberflächenmodifiziert wurden. Die verwendeten Oberflächenmodifikatoren sind von links nach rechts:

- a) 12,5 Gew.-% TODS / 2,5 Gew.-% H-EDTA
- b) 12,5 Gew.-% TODS / 2,5 Gew.-% Gluconsäure

Unter den durch Mörsern gemahlene Systemen erbrachten die Oberflächenmodifikatoren Trioxadecansäure mit Gluconsäure (Bild 5.58, a) und Trioxadecansäure mit Gluconsäure und zusätzlichem Ethylenglykol (Bild 5.58, b+c) die besten Dispergierzustände. Sie erreichten zwar eine deckende Verteilung, jedoch ist zu erkennen, dass sich mit zunehmendem Ethylenglykol-Gehalt um einzelne Partikel vermehrt Anhäufungen bildeten, die die gleichmäßige Dispergierung beeinträchtigten. Die schlechteste Dispergierung wurde unter den gemahlene Systemen bei den Kompositen, die mit 14,75 Gew.-% 6-Aminohexansäure (Bild 5.58, d) modifiziert wurden, gefunden.

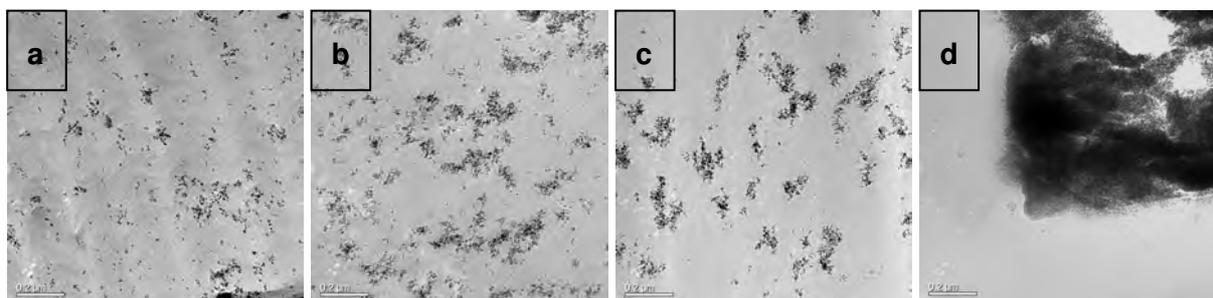


Bild 5.58: TEM-Aufnahmen von Proben, deren Partikel durch Mörsern oberflächenmodifiziert wurden. Die verwendeten Oberflächenmodifikatoren sind von links nach rechts:

- a) 12,5 Gew.-% TODS / 2,5 Gew.-% Gluconsäure
- b) 12,5 Gew.-% TODS / 2,5 Gew.-% Gluconsäure / 0,8 Gew.-% Ethylenglykol
- c) 12,5 Gew.-% TODS / 2,5 Gew.-% Gluconsäure / 1,6 Gew.-% Ethylenglykol
- d) 14,75 Gew.-% 6-Aminohexansäure

5.3.2 Linienförmiger Verschleiß an ZrO_2 -Kompositen in Abhängigkeit vom Oberflächenmodifikator

Zur Untersuchung des Einflusses des Oberflächenmodifikators auf das Verschleißverhalten von ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 10 nm, Partikelqualität Z1) wurden Ball-on-Disk-Versuche durchgeführt. Untersucht wurden die Verschleißwege s_{II} , die Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ und $k_{s,a}$ und die beiden Reibungskoeffizienten μ_{II} aus der ersten und μ_{III} aus der zweiten stationären Phase. Darüber hinaus wurden die Universalhärten HU gemessen. In den nachfolgenden Diagrammen wurden die dargestellten Proben nach der Einarbeitung der Partikel (Kneten, Vordispergieren durch Kneten und Zugabe einer zweiten Oberflächenmodifikatorkomponente, Mahlen) unterschieden und in der Reihenfolge der in Kap. 5.3.1 dargestellten TEM-Aufnahmen der Dispergierzustände angeordnet, wobei die Leserichtung von der besseren zur schlechteren Dispergierung ebenfalls von links nach rechts gewählt wurde.

DISPERGIERUNG DER PARTIKEL DURCH KNETEN

Eine Betrachtung der Reibungskoeffizienten in Bild 5.59 zeigt, dass in der ersten stationären Phase für alle Komposite mit μ_{II} -Werten zwischen 0,44 und 0,62 höhere Reibungskoeffizienten als an dem ungefüllten Polyurethan gemessen wurden, deren Reibungskoeffizient $\mu_{II} = 0,15$ betrug. Für die Reibungskoeffizienten μ_{III} aus der Phase des erhöhten Verschleißes ist aus Bild 5.59 weiterhin zu sehen, dass die Reibungskoeffizienten der Proben mit den Oberflächenmodifikatoren Zitronensäure und H-EDTA höhere Werte als die ungefüllte Probe

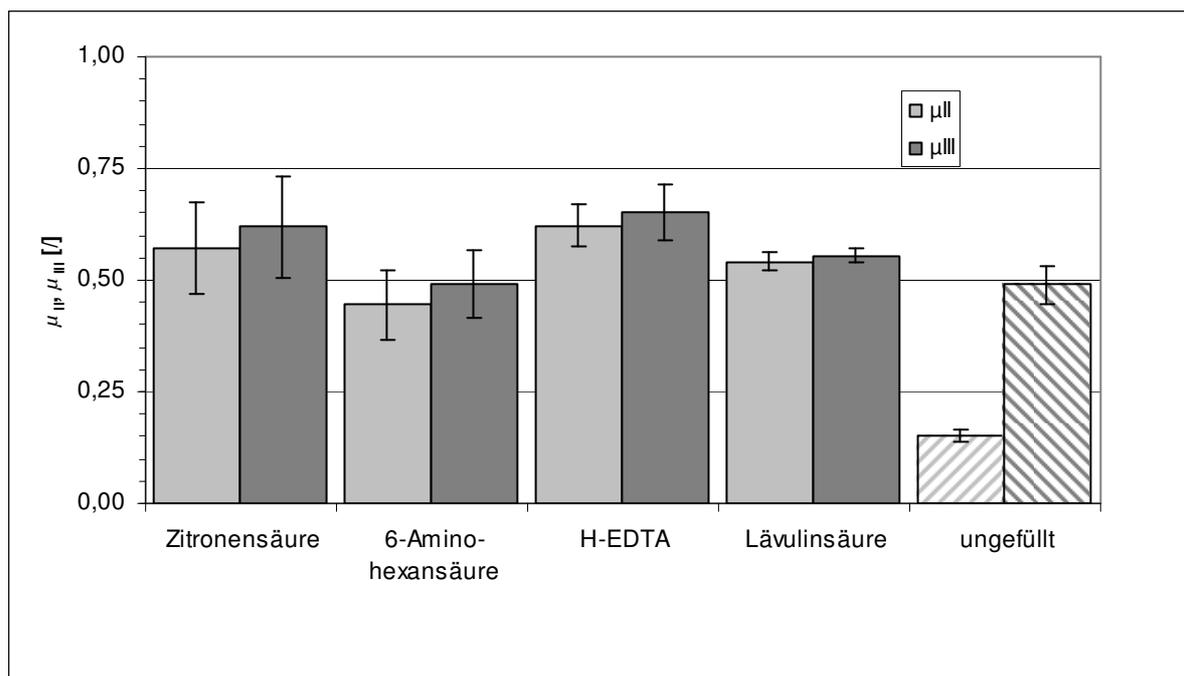


Bild 5.59: Reibungskoeffizienten μ der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren nach Dispergierung durch Kneten.

erreichten, die Komposite mit dem Oberflächenmodifikator Lävulinsäure und 6-Aminohexansäure lagen auf dem Niveau des ungefüllten Polyurethans.

Die Ergebnisse zu den Verschleißwegen s_{II} bis zur Materialermüdung der durch Kneten oberflächenmodifizierten ZrO_2 -Polyurethan-Komposite, welche in Ball-on-Disk-Versuchen gemessen wurden, zeigt Bild 5.60. Es wird deutlich, dass bei allen verstärkten Proben die ertragbaren Verschleißwege kleiner waren als bei der rechts in Bild 5.60 dargestellten ungefüllten Referenzprobe. Die niedrigsten s_{II} -Wege betragen Werte von 42 m (Oberflächenmodifikator 6-Aminohexansäure) und 50 m (Oberflächenmodifikator Zitronensäure), wogegen der höchste Wert 141 m betrug (Oberflächenmodifikator Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure). Damit ist unter den verstärkten Proben zu sehen, dass sich der Oberflächenmodifikator Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA) als besonders geeignet für einen hohen Verschleißweg erwies. Der s_{II} -Wert der ungefüllten Probe betrug 223 m, welcher damit über dem der verstärkten Proben lag.

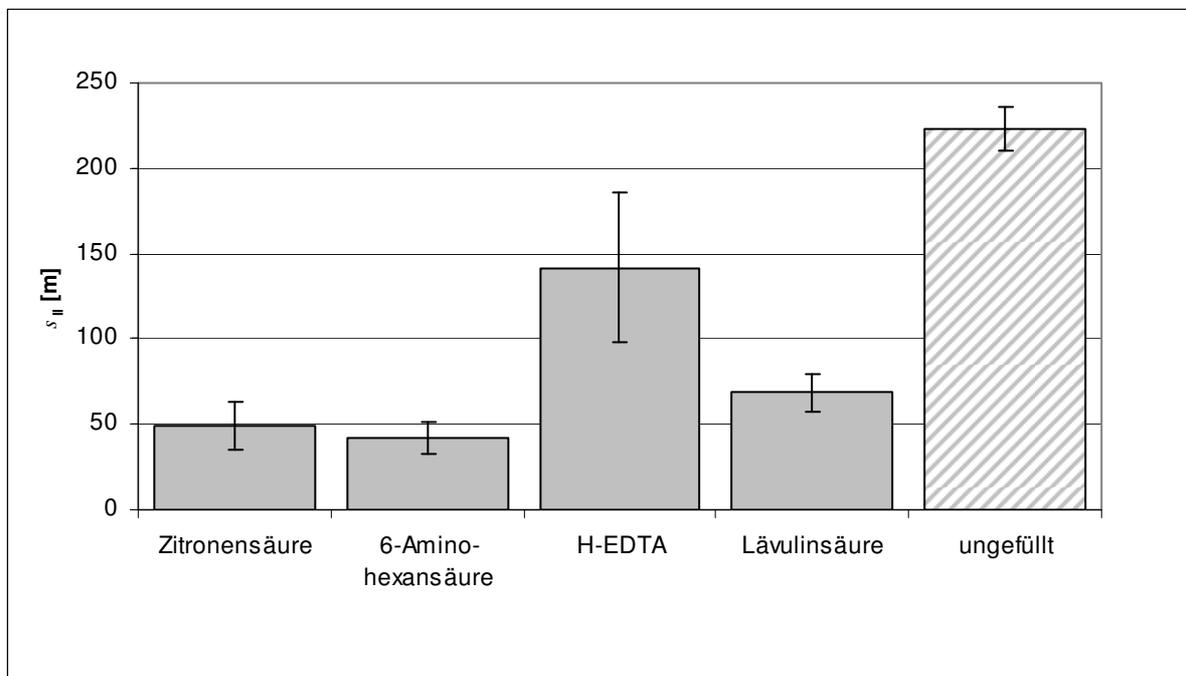


Bild 5.60: Verschleißwege s_{II} der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren nach Dispergierung durch Kneten.

Für die untersuchten Materialien wurden für die beiden stationären Verschleißphasen II und III die Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ und $k_{s,III}$ sowie der gewichtete Verschleißkoeffizient für den gesamten Verschleißweg $k_{s,a}$ gemäß den Formeln (1) bis (5) bestimmt. Aus den Ergebnissen aus Tabelle 5.9 geht hervor, dass unter den Kompositen die Oberflächenmodifikatoren Zitronensäure und Lävulinsäure mit 42,2 bzw. 50,0 $\frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ die niedrigsten Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ erbrachten. Diese Aussage lieferten auch die Verschleißkoeffizienten $k_{s,III}$ für die zweite stationäre Phase sowie der gewichtete Verschleißkoeffizient $k_{s,a}$. Demgegenüber war für die Werte von $k_{s,II}$ festzustellen, dass diese für das ungefüllte Material niedriger ausfielen als für die Komposite.

Tabelle 5.9: Verschleißkoeffizienten der beiden stationären Phasen II und III und des gewichteten Verschleißkoeffizienten $k_{s,a}$ für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit der Primärpartikelgröße von 10 nm und unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% sowie für ein ungefülltes Polyurethan. Die Modifizierung erfolgte durch Kneten.

Oberflächenmodifikator	$k_{s,II}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]	$k_{s,III}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]	$k_{s,a}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]
Zitronensäure	42,2	47,2	46,7
6-Aminohexansäure	119,1	131,1	130,1
H-EDTA	70,5	109,1	98,2
Lävulinsäure	50,0	59,1	57,9
ungefüllt	32,0	79,0	56,0

Trägt man in Bild 5.61 die Verschleißvolumina W_V der untersuchten Materialien über dem Verschleißweg s auf, so kann man daraus sehen, dass die mit Zitronensäure und Lävulinsäu-

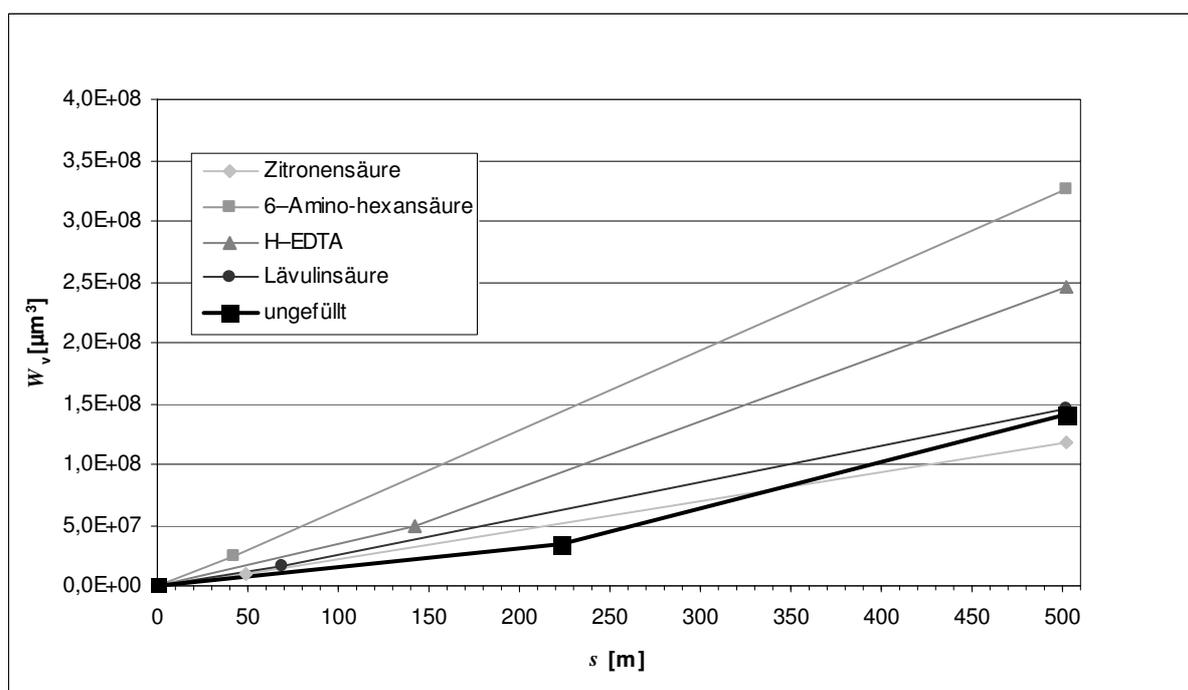


Bild 5.61: Verschleißvolumina der untersuchten Komposite und des ungefüllten Polyurethans.

re modifizierten Komposite dem ungefüllten Polyurethan ein gleichwertiges Verschleißverhalten aufwiesen. Insbesondere ist zu sehen, dass es nach einem Verschleißweg von etwa 330 m zu einem Schnittpunkt der Verschleißvolumenkurven des ungefüllten Polyurethans und des Komposits mit dem Oberflächenmodifikator Zitronensäure kam, wodurch sich ein dem ungefüllten Material geringeres Verschleißvolumen ergab. Dagegen hoben sich hiervon die beiden mit 6-Aminohexansäure und H-EDTA modifizierten Komposite durch ein deutlich höheres Verschleißvolumen ab. Weiterhin macht Bild 5.61 deutlich, dass die Verschleißwege s_{11} in diesem Falle keine ausreichende Information zur Beurteilung des Verschleißverhaltens lieferten. Das lag daran, dass eine Variation des Oberflächenmodifikators chemische Veränderungen in der Wechselwirkung der Modifikatoranbindung an das Polyurethan hervorrief, welche ein Verhalten bewirkten, das nicht wie z.B. bei einer Variation des Partikelgehaltes zu korrelierbaren Messwerten führte.

Um Kenntnis über den Einfluss des Oberflächenmodifikators auf die resultierende Härte zu gewinnen, wurden die Universalhärten bestimmt. Die Härtewerte sind in Bild 5.62 zu sehen. Die Ergebnisse zeigen für die verstärkten Proben höhere Härtewerte als für die ungefüllte Probe (HU = 139 MPa). Unter den verstärkten Proben ließen sich jedoch keine Härteunterschiede in Abhängigkeit vom Oberflächenmodifikator erkennen, da für alle Komposite eine Härte von HU = 172 MPa gemessen wurde.

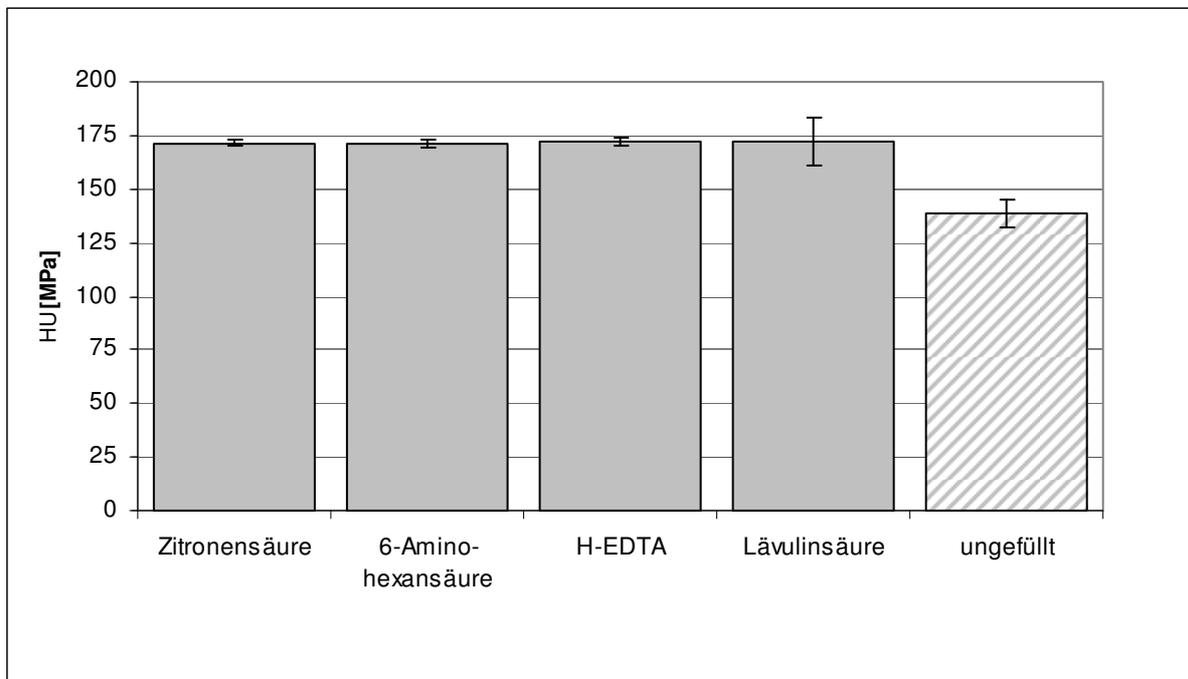


Bild 5.62: Universalhärten HU der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren nach Dispergierung durch Kneten.

Da an allen Kompositen die gleichen Universalhärten gemessen wurden, konnte dieser Parameter nicht das unterschiedliche Verschleißverhalten beeinflussen. Da überall die gleichen Partikel und die gleiche Polyurethanmatrix verwendet wurden, sind die Ursachen in den An-

bindungen des Oberflächenmodifikators an die ZrO_2 -Partikel und die Polyurethanmatrix zu sehen. Die Ergebnisse zeigen, dass unter den Kompositen die Verwendung des Oberflächenmodifikators Zitronensäure die besten Verschleißigenschaften erbrachte. Offenbar konnten hier die stärksten kovalenten Bindungen und damit die stärksten Wechselwirkungen zwischen der Polyurethanmatrix und den ZrO_2 -Partikeln hergestellt werden. Verglichen mit den Werten für das ungefüllte Polyurethan wurde gefunden, dass dieses während der ersten stationären Phase einen niedrigeren Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ als die Komposite besaß. Allerdings nahm der Verschleißkoeffizient des ungefüllten Materials in der zweiten stationären Phase mit 147 % wesentlich stärker zu als bei dem Komposit mit dem Oberflächenmodifikator Zitronensäure (12 %), sodass für dieses Komposit ein niedrigerer gewichteter Verschleißkoeffizient $k_{s,a}$ resultierte als für das ungefüllte Polyurethan. Durch den starken Anstieg des Verschleißkoeffizienten $k_{s,III}$ gegenüber $k_{s,II}$ konnte in Bild 5.61 gezeigt werden, dass sich das Verschleißvolumen des ungefüllten Polyurethans dem des Komposits mit dem Oberflächenmodifikator Zitronensäure annäherte, wodurch ihr Verschleißverhalten als gleichwertig zu beurteilen war. Extrapolierte man die Kurven der Verschleißvolumina über den gemessenen Verschleißweg hinaus erhielt man für das Komposit noch bessere Werte als für das ungefüllte Material.

VORDISPERGIERUNG DER PARTIKEL DURCH KNETEN UND HINZUFÜGEN EINES ZWEITEN OBERFLÄCHENMODIFIKATORS

Bild 5.63 zeigt für die beiden Komposite mit den Oberflächenmodifikatoren Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure und Gluconsäure, dass ihre Reibungskoeffizienten relativ ähnliche Werte annahmen. Der im Gleitverschleißversuch gemessene Reibungskoeffizient μ_{II} aus der ersten stationären Phase wies für das Komposit mit dem Oberflächenmodifikator Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure einen Wert von $\mu_{II} = 0,53$ auf. Für die Gluconsäure-Probe wurde ein Wert von $\mu_{II} = 0,55$ gemessen. Für beide Komposite wurden in der zweiten Phase für μ_{III} ähnliche Werte gemessen wie für μ_{II} . Dagegen war ein deutlicherer Unterschied zwischen den Reibungskoeffizienten des ungefüllten Polyurethans sichtbar, dessen Werte $\mu_{II} = 0,15$ und $\mu_{III} = 0,49$ betragen.

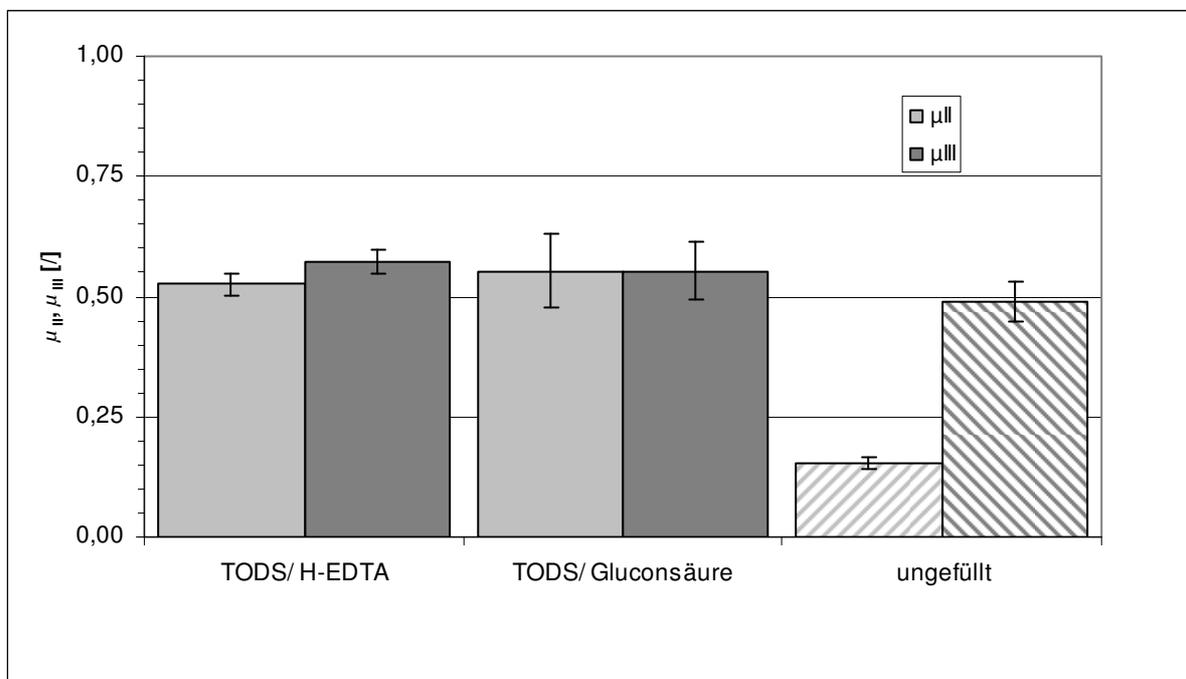


Bild 5.63: Reibungskoeffizienten μ der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren nach Dispergierung durch Kneten in Trioxadecansäure (TODS) und Hinzufügen einer zweiten Oberflächenmodifikator-Komponente. Als zweite Komponente wurden Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA) und Gluconsäure verwendet.

In Bild 5.64 sind die Verschleißwege s_{II} aus den Ball-on-Disk-Versuchen ersichtlich. Daraus lässt sich erkennen, dass die Wege s_{II} für die verstärkten Proben kleiner waren als für die ungefüllte Probe. Der mit Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA) ertragbare Verschleißweg betrug 53 m, bei Verwendung von Gluconsäure waren es 22 m. Das ungefüllte Polyurethan besaß einen Verschleißweg von 223 m.

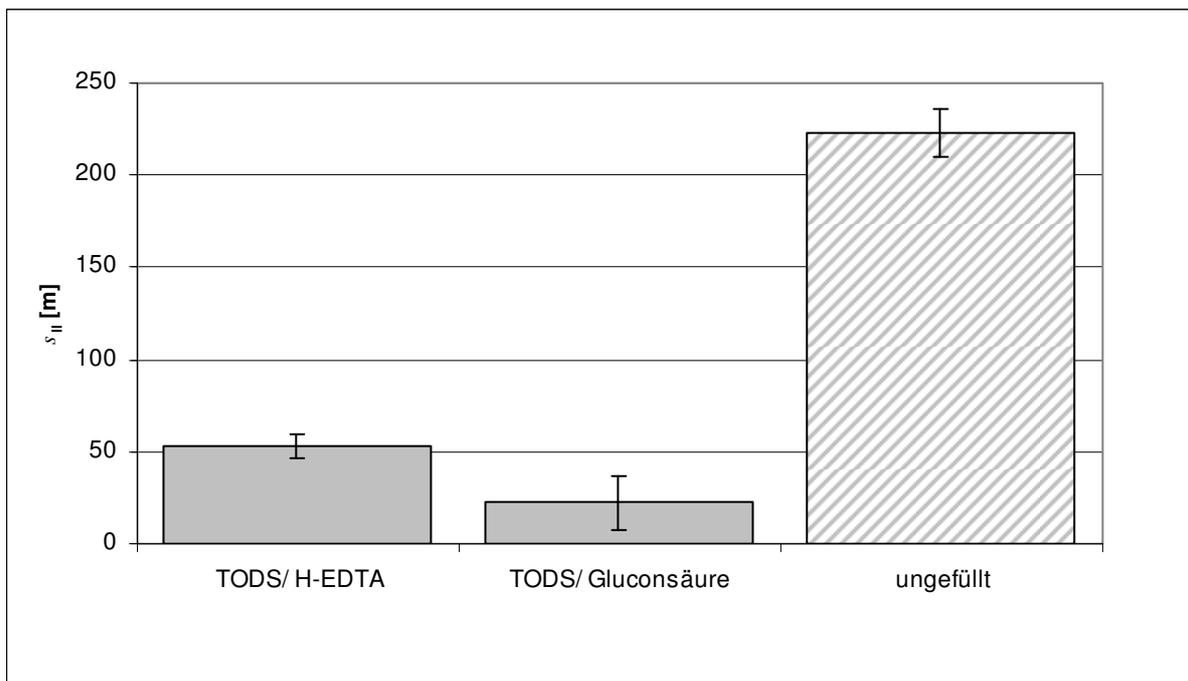


Bild 5.64: Verschleißwege s_{II} der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren nach Dispergierung durch Kneten in Trioxadecansäure (TODS) und Hinzufügen einer zweiten Oberflächenmodifikator-Komponente. Als zweite Komponente wurden Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA) bzw. Gluconsäure verwendet.

Für die in Tabelle 5.10 dargestellten Verschleißkoeffizienten ist zu sehen, dass sich bei Verwendung von Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure ein $k_{s,II}$ -Wert von $21,9 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ ergab, der unterhalb dem der ungefüllten Probe ($32 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$) lag. Eine Modifizierung mittels Gluconsäure als zweite Oberflächenmodifikatorkomponente bewirkte einen höheren $k_{s,II}$ -Wert als bei der ungefüllten Referenzprobe, welcher $53,5 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ betrug. Dagegen zeigte sich in den Werten von $k_{s,III}$, dass diese Verschleißkoeffizienten für die beiden Komposite keine Veränderungen in den Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ und $k_{s,III}$ zeigten. Demgegenüber stieg der Verschleißkoeffizient des ungefüllten Polyurethans auf einen $k_{s,III}$ -Wert von $79,0 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ an, was einen Unterschied gegenüber $k_{s,II}$ von 147 % ausmachte. Diese Unterschiede spiegelten sich in dem gewichteten Verschleißkoeffizienten $k_{s,a}$ wider, nach dem der niedrigste $k_{s,a}$ -Wert für das Komposit, bei dessen Partikelmodifizierung H-EDTA hinzugegeben wurde, ermittelt wurde. Für das Komposit, bei dem bei der Modifizierung Gluconsäure hinzugegeben wurde, fand sich ein gleicher Verschleißkoeffizient $k_{s,a}$ von 55,5 wie für das ungefüllte Polyurethan ($56 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$).

Tabelle 5.10: Verschleißkoeffizienten der beiden stationären Phasen II und III und des gewichteten Verschleißkoeffizienten $k_{s,a}$ für ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit der Primärpartikelgröße von 10 nm und unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% sowie für ein ungefülltes Polyurethan. Die Modifizierung erfolgte durch Kneten in TODS und Hinzufügen des zweiten Oberflächenmodifikators.

Oberflächenmodifikator	$k_{s,II}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]	$k_{s,III}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]	$k_{s,a}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]
TODS/ H-EDTA	21,9	24,8	24,5
TODS/ Gluconsäure	53,5	55,6	55,5
ungefüllt	32,0	79,0	56,0

Die Zahlen aus Tabelle 5.10 enthielten die Verschleißvolumina W_V , welche in Bild 5.65 über dem Verschleißweg dargestellt sind. Aus dem Bild geht deutlich hervor, dass das Komposit mit TODS und Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA) sowie das ungefüllte Polyurethan bis zu einem Verschleißweg von 223 m ein sehr gutes Verschleißverhalten zeigten, das zudem auf vergleichbarem Niveau verlief. Für längere Verschleißwege ergab sich, daß das Komposit gegenüber dem ungefüllten Material niedrigere Verschleißvolumina aufwies. Dagegen wurde für das Komposit mit dem Oberflächenmodifikator TODS und Gluconsäure ein schlechteres Verschleißverhalten ermittelt. Es läßt sich jedoch erkennen, daß dieses Komposit für längere Verschleißwege als 502 m ein besseres Verschleißverhalten als das ungefüllte Material erwarten ließ, da es am Ende des Versuches zu einem Schnittpunkt der Verschleißvolumenkurve mit dem ungefüllten Polyurethan kam.

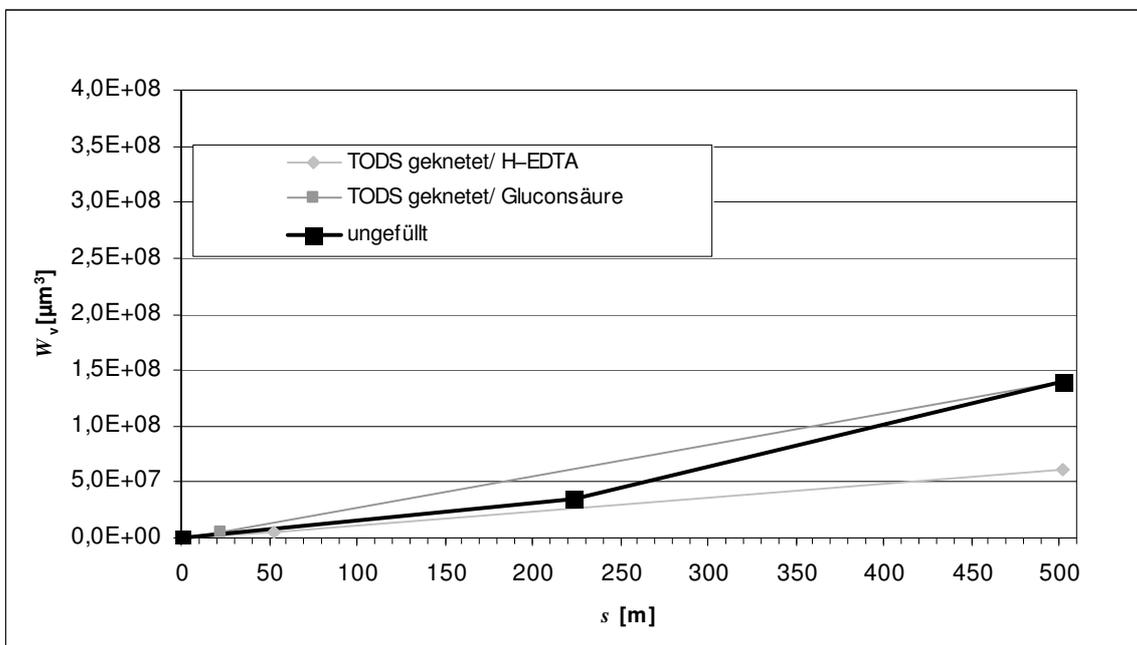


Bild 5.65: Verschleißvolumina der untersuchten Komposite und des ungefüllten Polyurethans.

Es zeigt sich in Bild 5.65, dass die Verschleißwege s_{II} , welche als Markierungen in den Kurven hervorgehoben sind, keine Aussage über das Verschleißverhalten zulassen, d.h. ein hoher s_{II} -Wert wie für das ungefüllte Material ist nicht gleichbedeutend für einen niedrigen Verschleißkoeffizienten, was das Komposit mit H-EDTA durch sein niedriges Verschleißvolumen belegt.

In Bild 5.66 sind die Universalhärten der Komposite und des ungefüllten Polyurethans zu sehen. Wie man sieht, bewirkte der Oberflächenmodifikator keinen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Universalhärten der Komposite. Bild 5.66 zeigt für das Komposit mit dem Oberflächenmodifikator Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure eine Härte von 180 MPa und für das mit TODS und Gluconsäure modifizierte Komposit einen Härtewert von 176 MPa, was einen Unterschied von ca. 2 % bedeutet. Daher lässt eine Gegenüberstellung der Härte-Ergebnisse zum Verschleißweg s_{II} , Verschleißkoeffizienten und Reibungskoeffizienten keine zuverlässige Korrelierbarkeit zu.

Durch die Verwendung gleicher Partikel in den beiden Kompositen sowie einer identischen Polyurethanmatrix liegen die Ursachen über das unterschiedliche Verschleißverhalten in dem Anbindungsverhalten des Oberflächenmodifikators an die Partikel und die umgebende Matrix. Die Oberflächenmodifikatoren bestanden aus zwei Komponenten, der Trioxadecansäure und während des Knetprozesses hinzugegebener Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure bzw. Gluconsäure. Durch eine Zugabe von H-EDTA war es möglich, ein ZrO_2 -Polyurethan-Netzwerk zu schaffen, welches ein gegenüber dem ungefüllten Material gleiches Verschleißverhalten erlaubte. Verlangt man von dem Material zudem eine hohe Härte, so erfüllte dieses Komposit diese Anforderung besser als das ungefüllte Material. Dagegen zeigten die Ergebnisse für das zweite Komposit, bei dem Gluconsäure als zweite Oberflächenmodifikatorkom-

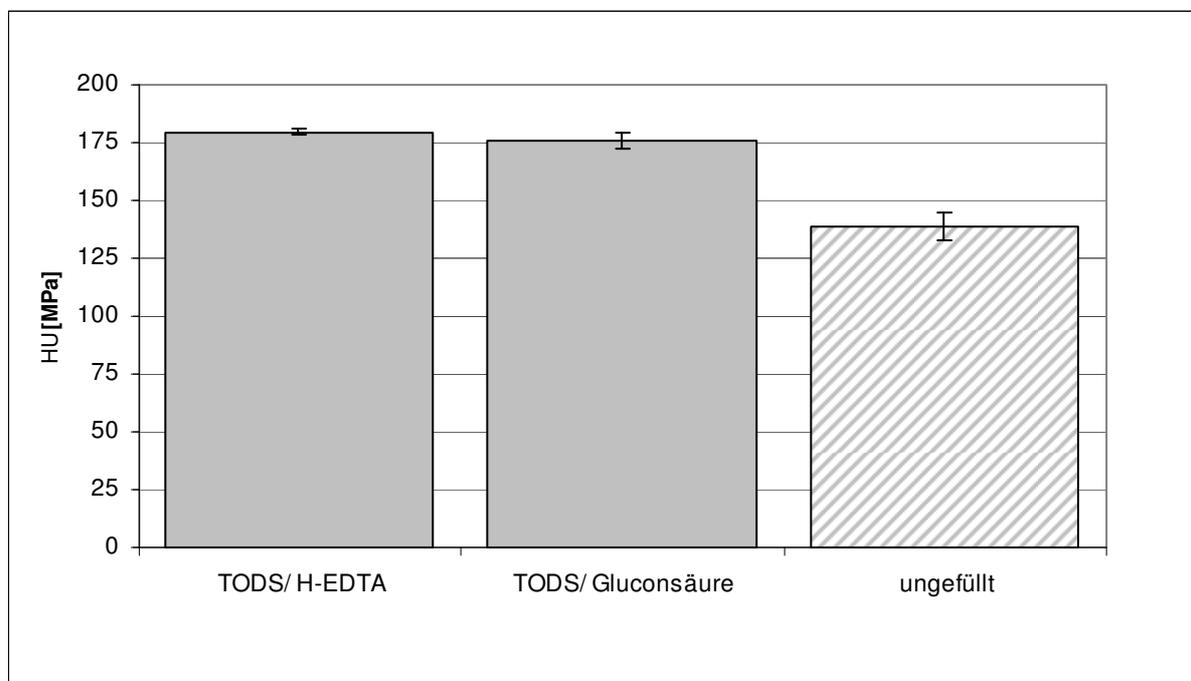


Bild 5.66: Universalhärten HU der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren nach Dispergierung durch Kneten in Trioxadecansäure (TODS) und Zugabe einer zweiten Oberflächenmodifikator-Komponente. Als zweite Komponente wurden Hydroxyäthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA) bzw. Gluconsäure verwendet.

ponente zugegeben wurde, dass es zu einem Anstieg im Verschleißvolumen kam. Durch eine gegenüber dem ungefüllten Material höhere Härte ist für das Komposit mit einer Zunahme an sprödem Materialverhalten zu rechnen. Gleichzeitig nimmt mit einer höheren Härte auch der Elastizitätsmodul zu. Da es gegenüber dem ungefüllten Material zu einer stärkeren Materialschädigung kam, war dieses gleichbedeutend mit einer kleineren Bruchdehnung des Komposits. Die Wechselwirkungskräfte des Oberflächenmodifikators mit der Polyurethanmatrix waren aber offenbar nicht stark genug, um die im Verschleißversuch zugeführte Dehnungsenergie in einer elastischen Verformung des Netzwerkes zu kompensieren, wodurch es zu einem höheren Verschleißkoeffizienten als bei den anderen beiden Materialien kam.

DISPERGIERUNG DER PARTIKEL DURCH MAHLEN

Bild 5.67 zeigt die im Ball-on-Disk-Test gemessenen Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} . Dabei wurde für die Gluconsäure enthaltenden Probe mit $\mu_{II} = 0,48$ der niedrigste Wert für den Reibungskoeffizienten μ_{II} unter den Kompositen gemessen. Durch eine Verdoppelung des Ethylenglykol-Gehalts ließ sich im Reibungskoeffizienten eine Erhöhung von 0,49 auf 0,52 um 6 % beobachten. Den höchsten Reibungskoeffizienten besaß mit $\mu_{II} = 0,58$ dasjenige Komposit, dessen Partikel mit 6-Aminohexansäure modifiziert wurden. Die ungefüllte Probe besaß einen μ_{II} -Wert von 0,15. Die μ_{III} -Werte lagen für alle Komposite einschließlich des ungefüllten Polyurethans auf etwa dem gleichen Niveau zwischen 0,49 und 0,53, nur für die Probe mit dem Oberflächenmodifikator 6-Aminohexansäure wurde ein erhöhter Wert von 0,57 erreicht.

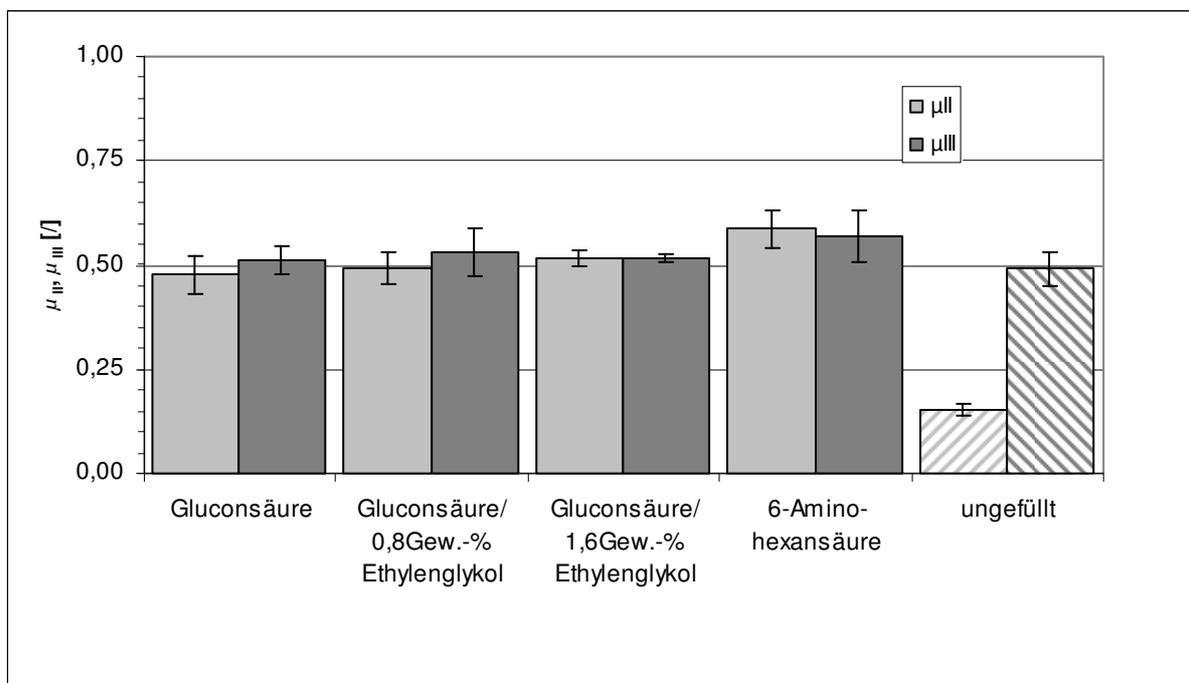


Bild 5.67: Reibungskoeffizienten μ der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren nach Dispergierung durch Mahlen sowie eines ungefüllten Polyurethans.

Unter Verwendung des Mahlverfahrens zur Dispergierung der Partikel in der Polyurethanmatrix wurden im Ball-on-Disk-Test für alle verstärkten Proben in der ersten stationären Phase niedrigere Verschleißwege s_{II} gefunden als für die ungefüllte Referenzprobe (Bild 5.68). Bei der Verwendung von Gluconsäure bzw. 6-Aminohexansäure wurden Verschleißwege von 63 m bzw. 61 m erzielt. Eine Zugabe von Ethylenglykol in den Gewichtsanteilen von 0,8 bzw. 1,6 Gew.-% zum Modifikatorsystem aus TODS und Gluconsäure ließ die Verschleißwege in beiden Fällen auf 28 m abnehmen. Der s_{II} -Wert der ungefüllten Probe betrug 223 m.

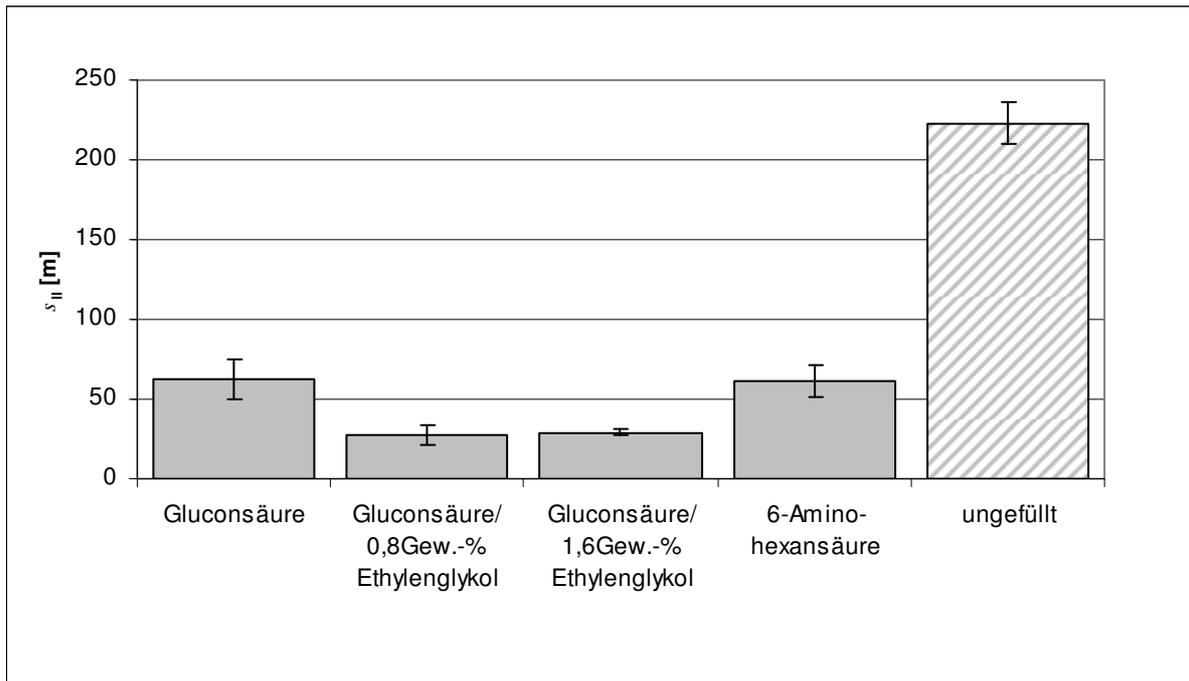


Bild 5.68: Verschleißwege s_{II} der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren nach Dispergierung durch Mahlen.

Die Verschleißkoeffizienten in Tabelle 5.11 zeigen für die Komposite mit Ethylenglykol Werte von $k_{s,II} = 50,2 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ bzw. $k_{s,II} = 63,8 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$. Ein etwas niedrigerer Wert wurde von dem mit 6-Aminohexansäure oberflächenmodifizierte Komposit mit $k_{s,II} = 39,3 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ erzielt. Für das Komposit mit dem Oberflächenmodifikator Gluconsäure betrug der Verschleißkoeffizient $k_{s,II} = 27,9 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ und war unter allen Proben der niedrigste Wert, welcher auch den Verschleißkoeffizienten der ungefüllten Probe mit $k_{s,II} = 32,0 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ unterbot. Die Verschleißkoeffizienten zeigten ein reziprokes Verhalten zu den Verschleißwegen s_{II} (vergl. Bild 5.68), da sich ein niedrigerer Verschleißweg in einem höheren Verschleißkoeffizienten feststellen ließ.

Tabelle 5.11: Verschleißkoeffizienten der beiden stationären Phasen II und III und des gewichteten Verschleißkoeffizienten $k_{s,a}$ für ZrO₂-Polyurethan-Komposite mit der Primärpartikelgröße von 10 nm und unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% sowie für ein ungefülltes Polyurethan. Die Modifizierung erfolgte durch Mahlen mittels Mörsermühle.

Oberflächenmodifikator	$k_{s,II}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]	$k_{s,III}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]	$k_{s,a}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]
Gluconsäure	27,9	32,4	31,8
Gluconsäure/ 0,8 Gew.-% Ethylenglykol	50,2	53,3	53,1
Gluconsäure/ 1,6 Gew.-% Ethylenglykol	63,8	67,9	67,7
6-Aminohexansäure	39,3	45,6	44,8
ungefüllt	32,0	79,0	56,0

In Bild 5.69 sind die Verschleißvolumina der untersuchten Materialien über dem Verschleißweg dargestellt. Daraus war ein sehr linear ansteigendes Verhalten des Verschleißvolumens für alle Komposite zu erkennen. Dagegen kam es bei dem ungefüllten Polyurethan zu einem Anstieg des Verschleißkoeffizienten der zweiten gegenüber dem der ersten stationären Verschleißphase. Die niedrigsten Werte des Verschleißvolumens sind für das Komposit mit dem Oberflächenmodifikator Gluconsäure zu erkennen. Eine Erhöhung des Ethylenglykolgehaltes auf zunächst 0,8 Gew.-% und schließlich auf 1,6 Gew.-% resultierte in einer Zunahme der Verschleißvolumenrate. Bild 5.69 zeigt weiterhin, daß die Verwendung von 0,8 Gew.-% Ethylenglykol die Verschleißvolumenkurve des ungefüllten Materials nach einem Verschleißweg von etwa 430 m schnitt, wogegen das Komposit ohne Ethylenglykol bereits nach 223 m ein besseres Verschleißverhalten als das ungefüllte Material zeigte. Die Verschleißvolumenkurve des mit 6-Aminohexansäure oberflächenmodifizierten Komposits lag zwischen den Kompositen ohne und mit 0,8 Gew.-% Ethylenglykol.

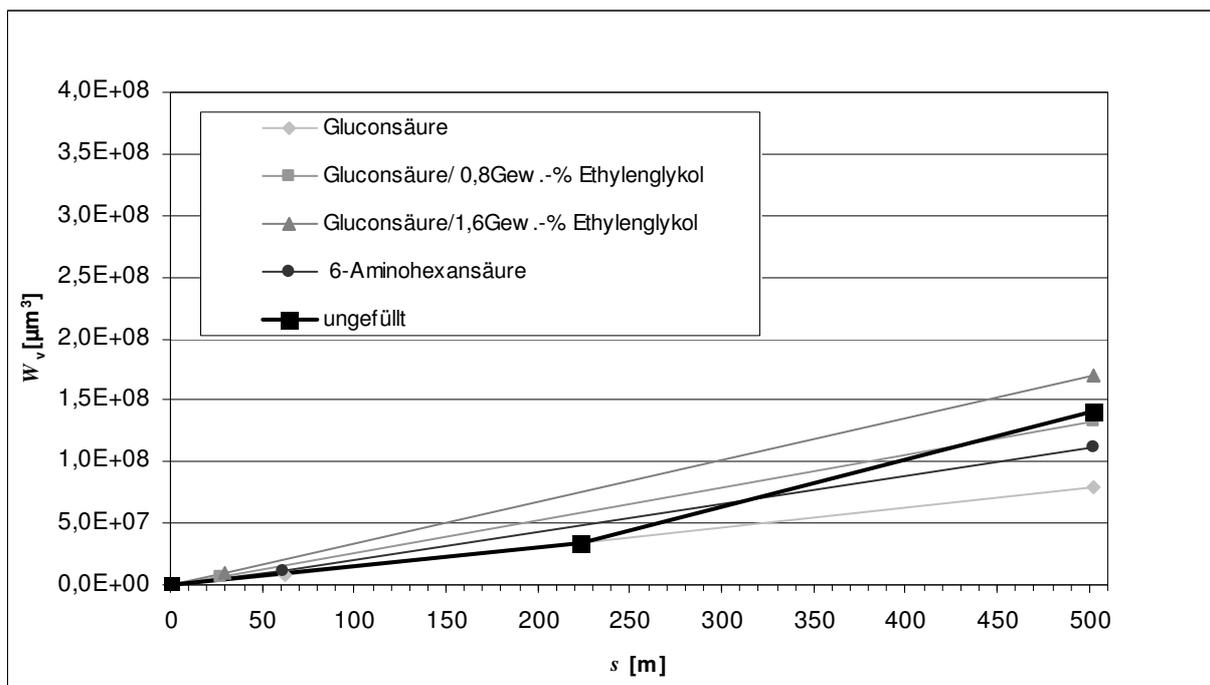


Bild 5.69: Verschleißvolumina der untersuchten Komposite und des ungefüllten Polyurethans.

Es wurden an den ZrO_2 -Polyurethan-Kompositen die Universalhärten HU gemessen, welche in Bild 5.70 dargestellt sind. Daraus war ersichtlich, dass für die mit Gluconsäure modifizierten Komposite die Härte mit zunehmendem Ethylenglykolgehalt von 173,7 auf 179,4 MPa um etwa 3 % zunahm. Die Härte des mit 6-Aminohexansäure oberflächenmodifizierten Komposits betrug 170,4 MPa. Der Härtewert der ungefüllten Probe lag mit 139 MPa unter dem der Komposite.

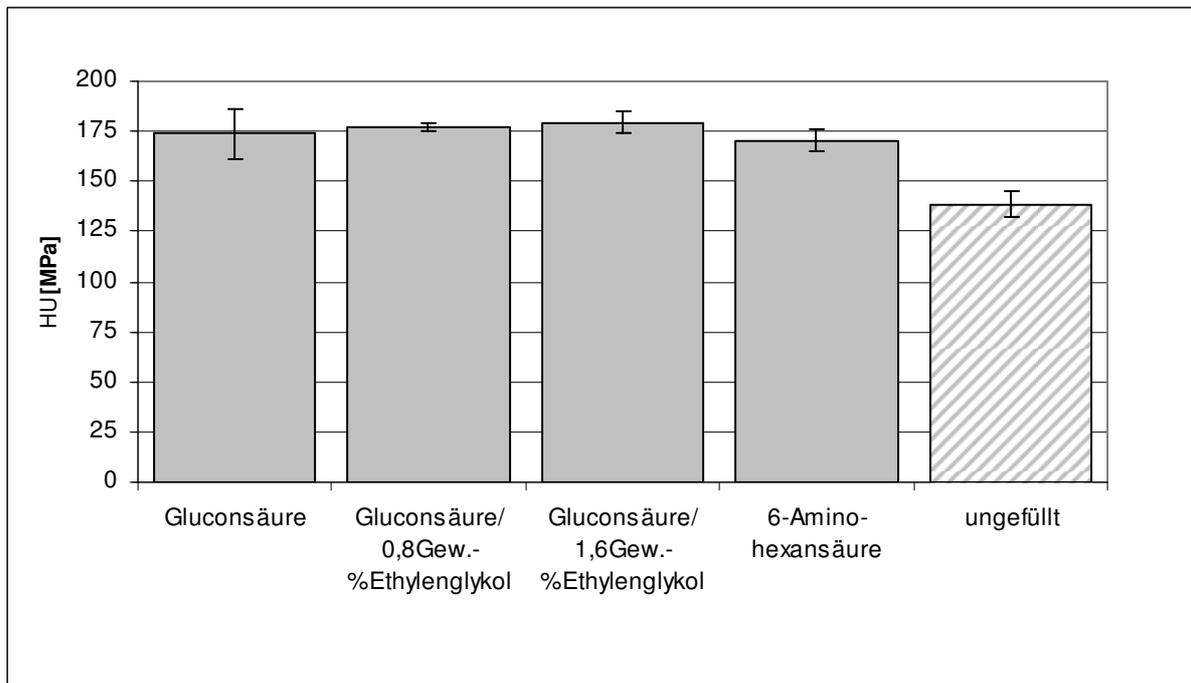


Bild 5.70: Universalhärten der ZrO_2 -Polyurethan-Komposite mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren nach Dispergierung durch Mahlen.

Bei einer Oberflächenmodifizierung der ZrO_2 -Partikel durch Mahlen hat sich gezeigt, daß die Verwendung von Gluconsäure als Modifikator die besten Ergebnisse unter den untersuchten Systemen lieferte. Dies zeigte sich sowohl bei einer Bewertung des Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ der ersten stationären Verschleißphase als auch bei einer Gegenüberstellung der Verschleißvolumenkurven über den gesamten Verschleißweg. Ebenfalls erwies sich der Oberflächenmodifikator 6-Aminohexansäure als geeignet für ein niedriges Verschleißvolumen bei langen Verschleißwegen. Damit waren diese beiden Systeme dem ungefüllten Polyurethan überlegen. Offenbar bewirkte die Verwendung der Oberflächenmodifikatoren Gluconsäure und 6-Aminohexansäure bei diesen Kompositen, daß die während des Verschleißversuches zugeführte Dehnungsenergie durch eine bessere Wechselwirkung zwischen Oberflächenmodifikator und Polyurethan besser absorbiert werden konnte als durch das ungefüllte Material. Dagegen führte eine Zugabe von Ethylenglykol zu einer Abnahme der Wechselwirkungskräfte, weshalb es hier zu einem schlechteren Verschleißverhalten kam als bei den anderen beiden Kompositen.

5.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Versuche haben gezeigt, wie sich die Verschleißigenschaften von Polyurethan-Nanokompositen durch verschiedene Oberflächenmodifikatoren sowie durch das Modifikationsverfahren beeinflussen ließen. Dabei erwies sich die Verwendung von 2-Komponenten-Systemen als Oberflächenmodifikator gegenüber den 1-Komponenten-Systemen aus Kap.5.2 zur Erzielung eines verbesserten Verschleißverhaltens als vorteilhaft. Die besten Ergebnisse lieferten die Oberflächenmodifikatoren Trioxadecansäure mit Zitronensäure (Einarbeitung durch Kneten), Trioxadecansäure (Einarbeitung durch Kneten) mit während dem Knetprozeß zugegebener Hydroxyäthyläthylensäure bzw. Gluconsäure.

Anders als für das ungefüllte Polyurethan zeigten alle Komposite nur geringe Unterschiede in ihren Verschleißkoeffizienten der beiden stationären Verschleißphasen. Diese Beobachtung wurde bereits in den Versuchen zum Einfluss des Partikelgehalts auf das Verschleißverhalten gemacht (vergl. Bild 5.29, S.68), bei der die Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ und $k_{s,III}$ sich umso weniger unterschieden, je kleiner die verwendeten Partikel waren. Als Folge von diesen geringen Unterschieden in den beiden Verschleißkoeffizienten konnte ermittelt werden, daß bestimmte Komposite eine Verschleißvolumenrate aufwiesen, deren Kurve entweder einen Schnittpunkt mit der Kurve des ungefüllten Systems besaß (Zitronensäure, Modifizierung durch Kneten; 6-Aminohexansäure, Modifizierung durch Mörsern) oder auch unterhalb der Kurve des ungefüllten Systems verlief (Trioxadecansäure, Modifizierung durch Kneten mit Zugabe von Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure; Trioxadecansäure und Gluconsäure, Oberflächenmodifizierung durch Mörsern).

Da der zweiten Oberflächenmodifikatorkomponente eine tragende Rolle beim Vergleich der Ergebnisse zukam, ist es nötig die chemischen Anbindungen und Wechselwirkungen zwischen Modifikator und Polyurethanmatrix zu betrachten. Auch stellte sich das Modifizierungsverfahren als ein wichtiger Parameter heraus.

EINARBEITUNG DURCH KNETEN

Das mit Zitronensäure oberflächenmodifizierte Komposit besaß unter allen durch Kneten modifizierten Kompositen den besten Dispergierzustand. Zwar traten auch Agglomerationen der Partikel auf, insgesamt stellte sich aber eine gute Verteilung der Partikel in der Matrix ein. Durch die gute Dispergierung konnte den Oberflächenmodifikatoren viel Angriffsfläche zum Anbinden angeboten werden, was die guten Ergebnisse unterstützt.

Die Lävulinsäure besaß eine Kohlenstoffkette aus 8 C-Atomen, an deren Ende eine Carboxylgruppe mit einem weiteren C-Atom stand. Die OH-Gruppe der Säure reagiert mit der TODS in einer Kondensationsreaktion, wodurch die Lävulinsäure kovalent an die TODS anbindet. Auf der anderen Seite besitzt die Lävulinsäure ein doppelt gebundenes Sauerstoff-

atom, deren Doppelbindung sich bei der Reaktion mit dem Polyurethan öffnet und eine kovalente Bindung entstehen kann. So konnte die Lävulinsäure sowohl zur TODS als auch zur Matrix kovalent anbinden.

Betrachtet man sich hingegen den Dispergierzustand des mit Lävulinsäure modifizierten Komposits, so stellte man eine sehr starke Agglomeration der Partikel fest. Dennoch wurden für dieses Komposit relativ niedrige Werte für das Verschleißvolumen als auch für den Verschleißkoeffizienten ermittelt. Daraus ist zu schließen, daß es durch eine starke Wechselwirkung der Lävulinsäure mit der Polyurethanmatrix zu einer festen, kovalenten Bindung kam, die dem Komposit in den Verschleißversuchen zugute kam und ihm trotz der schlechten Dispergierung Festigkeitseigenschaften verlieh, welche dem des ungefüllten Polyurethans gleichwertig waren.

Das ungefüllte Polyurethan lag in seinem Eigenschaftsniveau zwischen den beiden Kompositen mit den Oberflächenmodifikatoren Zitronensäure bzw. Lävulinsäure. Demnach konnte durch die Verwendung von Zitronensäure und Trioxadecansäure als Modifikatorsystem ein Material geschaffen werden, welches im Verschleißversuch eine höhere bzw. gleichwertige Resistenz gegen Verschleiß aufwies als ohne Partikelverstärkung.

Die Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA) ist ein großes und sperriges Molekül. In einer Kondensation reagiert ihre OH-Gruppe mit dem endständigen Wasserstoff der TODS, wobei H_2O gebildet wird. Das Polyurethan kann an den OH-Gruppen der drei Essigsäuren angreifen. Dabei wird der Wasserstoff von der OH-Gruppe abgespalten, welcher zum Stickstoffatom des Polyurethans wandern kann.

Die TEM-Aufnahmen zeigten für dieses Komposit jedoch einen schlechten Dispergierzustand. Durch die damit verbundene geringe Oberfläche der Partikel, an welcher der Oberflächenmodifikator angreifen konnte, konnte nur eine schwache Anbindung zwischen Partikeln und Polyurethanmatrix hergestellt werden. Das bedeutete, dass es zu einer schwachen Wechselwirkung der zweiten Oberflächenmodifikatorkomponente mit der Polyurethanmatrix kam, wodurch im Verschleißversuch erhöhte Werte für das Verschleißvolumen und den Verschleißkoeffizienten ermittelt wurden.

6-Aminohexansäure weist eine ähnliche Struktur wie die Lävulinsäure auf, hat jedoch zum einen ein C-Atom weniger, zum anderen besitzt es anstelle einer endständigen Methyl-Gruppe (CH_3) eine Amino-Gruppe (NH_2). Die Anbindung der 6-Aminohexansäure an die TODS erfolgt durch Kondensation, wobei die Carboxylgruppen beider Säuren über ein Sauerstoffatom kovalent anbinden. Das Polyurethan kann an zwei OH-Gruppen der 6-Aminohexansäure über Wasserstoffbrücken angreifen.

Wie im Falle der Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure kam es bei der Verwendung von 6-Aminohexansäure zu einem schlechten Dispergierzustand. Da die 6-Aminohexansäure

zudem 2 OH-Gruppen weniger als das H-EDTA besitzt, an denen das Polyurethan anbinden konnte, kam zu einer durch Agglomeration bedingten kleineren Angriffsfläche der ersten Oberflächenmodifikatorkomponente eine schwächere Anbindung der zweiten Modifikatorkomponente an das Polyurethan hinzu, weshalb Verschleißvolumen und Verschleißkoeffizient gegenüber dem H-EDTA-Komposit weiter zunahmen.

Einflüsse aus der Molekülstruktur auf das Verschleißverhalten ließen sich für diese Komposit nicht identifizieren. Offenbar lagen hier komplexe Zusammenhänge vor, die sich gegenseitig zu stark beeinflussten, um den Effekt durch Hydroxylgruppen auf den Reibungskoeffizienten oder den Effekt linearer und sperriger Moleküle auf das Verschleißverhalten isolieren zu können.

EINARBEITUNG EINES ZWEITEN OBERFÄLCHENMODIFIKATORS WÄHREND DES KNETENS

Wurde nach dem Vordispersieren der Partikel in Trioxadecansäure durch Kneten anschließend Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure zugegeben, so konnten durch dieses Modifikationsverfahren sehr viel bessere Ergebnisse im Verschleißversuch erzielt werden als durch Kneten beider Komponenten. Dieses Komposit wies auch ein niedrigeres Verschleißvolumen als das ungefüllte Polyurethan auf. Mit 3 OH-Gruppen, an denen das Polyurethan kovalent anbinden kann, waren die Ergebnisse auch besser als bei Zugabe von Gluconsäure, welche 5 OH-Gruppen besitzt.

Die TEM-Aufnahmen zeigten für diese beiden Komposite, daß sich bei Verwendung von H-EDTA ein zufriedenstellender Dispergierzustand einstellte. Es kam dabei nur zu vereinzelten Agglomerationen. Dagegen ließ sich bei der Verwendung von Gluconsäure beobachten, daß sich der Dispergierzustand gegenüber dem H-EDTA-Komposit verschlechterte. Dabei nahm zum einen die gleichmäßige Partikelverteilung über die Matrix ab, zum anderen kam es zu vermehrten Agglomerationen. Die Verschlechterung des Dispergierzustandes führte daher zu einer Zunahme des Verschleißvolumens und des Verschleißkoeffizienten.

Einen weiteren Hinweis auf das gute Verschleißverhalten des H-EDTA findet man, wenn man das sperrige H-EDTA-Molekül mit der linearen Gluconsäure vergleicht. Wie in der Literatur [75] bereits erwähnt, bewirken sperrige Moleküle mit großen sekundären Wechselwirkungskräften einen geringeren Verschleiß als solche mit kleinen Seitenketten. Demnach läßt sich hier ein Zusammenhang zwischen dem Verschleißverhalten der beiden Komposite und der Molekülstruktur der Oberflächenmodifikatoren folgern. Darüber hinaus korrelieren die guten Ergebnisse des H-EDTA-Komposits mit den Ergebnissen aus [78], wo Diamine zur Verringerung der Verschleißrate verwendet wurden.

EINARBEITUNG DURCH MAHLEN

Die Gluconsäure kann mit dem Sauerstoff ihrer Carboxylgruppe in einer Kondensationsreaktion kovalent an die Trioxadecansäure anbinden, wodurch es hier durch eine starke Wechselwirkung zu einer festen Bindung kommt. Weiterhin besitzt die Gluconsäure 5 OH-Gruppen, wo sich kovalente Bindungen zum Polyurethan bilden können. Dadurch kann es zu einer innigen Verbindung zwischen ZrO_2 -Partikeln / Trioxadecansäure und Gluconsäure / Polyurethan kommen. Von ihrer Struktur her ist Gluconsäure ähnlich linear aufgebaut wie die Zitronensäure (vergl. Abschnitt Kneten), wodurch ein ähnlich gutes Verhalten zu erwarten war. Es zeigte sich sogar, daß die Modifizierung der ZrO_2 -Partikel mit Gluconsäure durch Mahlen der Modifizierung durch Kneten mit Zitronensäure überlegen war.

Zur Verbesserung der Dispergierung wurde Ethylenglykol zugegeben. Es zeigte sich jedoch nicht der gewünschte Effekt, da die Dispergierung mit zunehmendem Ethylenglykol-Gehalt schlechter wurde. Gleichzeitig war mit steigendem Ethylenglykol-Gehalt ein Anstieg des Reibungskoeffizienten zu sehen. Ursache hiervon schien eine Zunahme der Hydroxyl-Gruppen zu sein, die durch das Ethylenglykol eingebracht wurden, da diese nach [34] den Reibungskoeffizienten erhöhten. Als Folge der schlechter werdenden Dispergierung war eine Zunahme im Verschleißvolumen und im Verschleißkoeffizienten zu beobachten. Die zunehmende Agglomeration bewirkte daher zum einen eine Abnahme in den Anbindungsmöglichkeiten des Oberflächenmodifikators an die Partikel, zum anderen nahm damit gleichzeitig die Zahl der zweiten Oberflächenmodifikatorkomponente ab, welche mit der Trioxadecansäure und der Polyurethanmatrix wechselwirken konnten.

Unter den Kompositen, deren Oberflächenmodifikatoren durch Mahlen eingearbeitet wurden, lieferte die 6-Aminohexansäure ein gutes Ergebnis, welches zwischen den Werten für Gluconsäure und Gluconsäure mit 0,8 Gew.-% Ethylenglykol lag, womit es auch noch besser als das ungefüllte Polyurethan war. Dieses Ergebnis war besonders interessant, da sich zum einen aus den transmissionselektronischen Aufnahmen ein schlechter Dispergierzustand entnehmen ließ, zum anderen weil die Ergebnisse deutlich besser waren als bei einer Einarbeitung der 6-Aminohexansäure durch Kneten bei ähnlichem Dispergierzustand. Offenbar war die Anbindung der 6-Aminohexansäure daher vom Einarbeitungsverfahren abhängig, d.h., eine gute Wechselwirkung der Modifikatorkomponenten zwischen Partikel und Polyurethanmatrix war durch ein kurzzeitiges Mahlen besser zu erreichen als durch einen intensiven Prozess in eine bildsame Masse, wie er beim Kneten vorlag. Die genauen Gründe hierzu konnten nicht geklärt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Verschleißverhalten der untersuchten Polyurethan-Nanokomposite durch eine Vielzahl Parameter beeinflusst wird. Hierzu konnten vor

allem eine gute Dispergierung, eine gute Wechselwirkung der Modifikatoren mit der Polyurethanmatrix sowie das Modifikationsverfahren identifiziert werden. Dabei konnten für die Komposite, bei welchen die zweite Modifikatorkomponente erst nach Vordispergieren der TODS zugegeben wurde, auch Hinweise auf Einflüsse durch die Molekülstruktur gefunden werden, welche in der Literatur ([75], [78]) beschrieben wurden. Bei den drei Kompositen, welche mit Gluconsäure durch Mahlen modifiziert wurden, sind Hinweise des OH-Gruppeneinflusses auf eine Erhöhung des Reibungskoeffizienten erkennbar [34]. Nur bei den Kompositen, bei denen die Einarbeitung beider Komponenten durch Kneten erfolgte, ließen sich die Einflussgrößen auf Reibungs- und Verschleißverhalten nicht aufdecken.

Als Ergebnis ist festzuhalten, daß es durch die Verwendung von 2-Komponentensystemen möglich war, das Verschleißverhalten der Komposite gegenüber dem ungefüllten Polyurethan zu verbessern.

5.4 Zusammenfassung der ZrO₂-Polyurethan-Komposite

Die dargestellten Versuche an ZrO₂-Polyurethan-Kompositen zeigten den Einfluss der Partikelkonzentration in Abhängigkeit der Partikelgröße (Kap. 5.2) sowie den Einfluss des Modifikatorsystems bei unterschiedlichen Einarbeitungsverfahren (Kap.5.3) auf das Verschleißverhalten der Komposite.

In Kap. 5.2 zeigte sich in den linienförmigen Verschleißversuchen, daß eine Erhöhung des Partikelgehaltes für alle Partikelgrößen zu einem zunehmenden Verschleiß führte. Dagegen konnte in Abhängigkeit der Partikelgröße ein Durchlaufen eines Verschleißmaximums bei einer Partikelgröße von 50 nm beobachtet werden, wogegen die Verschleißwerte für eine Partikelgröße von 10 nm und 100 nm niedriger ausfielen.

Gegenüber den 50 nm großen Partikeln zeigten die 10 nm großen Partikel eine bessere Dispergierung in der Polyurethanmatrix, wodurch sie dem Oberflächenmodifikator Trioxadecansäure sehr viel Angriffsfläche boten, was zu einer verbesserten Wechselwirkung führte. Die niedrigsten Verschleißwerte waren durch die Verwendung von 100 nm großen Partikeln zu erzielen. Da gleichzeitig eine schlechte Partikeldispergierung vorlag, ließ sich dieses Verhalten nicht über die Partikeloberfläche erklären. Aufgrund einer zyklisch wiederkehrenden Schubbeanspruchung, wie sie im Ball-on-Disk-Verschleißversuch auftrat, spielte die Zähigkeit des Materials eine wichtige Rolle. Daher war das gute Verschleißverhalten mit dem ungefüllten Polyurethan zu vergleichen, dessen Werte auf ähnlichem Niveau lagen. Aufgrund der starken Agglomeration der 100 nm großen Partikel war deswegen das zähe Verhalten ungefüllter Materialbereiche für die guten Ergebnisse verantwortlich zu machen. Im Falle einer guten Dispersion erwies sich das Material dagegen als zu starr, um die Schubbeanspruchung

in einer ausreichenden elastischen Verformung zu kompensieren, weshalb es zu höheren Verschleißwerten kam.

Die Bedeutung der Zähigkeit des Materials für ein gutes Verschleißverhalten zeigte sich auch im Flächenverschleißversuch, in welchem für die Verschleißkoeffizienten ein ähnlicher Verlauf, bei dem die Komposite mit den 50 nm großen Partikeln die höchsten Werte besaßen, ermittelt wurde wie im linienförmigen Verschleißversuch.

Eine Finite-Elemente-Simulation des Flächenverschleißversuches hat gezeigt, dass mit zunehmendem Partikelgehalt die elastische Dehnungsenergiedichte abnahm. Damit konnte die Dehnungsenergiedichte als eine wichtige Einflussgröße auf das Verschleißverhalten identifiziert werden, da sie sich umgekehrt zum Verschleißkoeffizienten verhielt. Eine hohe elastische Dehnungsenergiedichte verleiht demnach dem Material die Fähigkeit, die im Verschleißversuch eingetragene Schubverformung elastisch aufzunehmen und nach Entlastung wieder abgeben zu können.

Als Oberflächenmodifikator wurde in Kap. 5.2 in den Versuchen zur Untersuchung des Einflusses des Partikelgehaltes Trioxadecansäure verwendet. Diese Säure kann durch kovalente Anbindung an das ZrO_2 als auch an das Polyurethan anbinden. Dabei wirkten die Partikel wie Netzknöten, welche in die Polymerstruktur eingebaut sind. Das bewirkt, dass die Elongation der Moleküle gegenüber den Molekülen des ungefüllten Polyurethans eingeschränkt war. Diese enge Verbindung bewirkte damit eine Verringerung der elastischen Dehnung zwischen Partikeln und Polyurethan. Mit zunehmendem Füllgrad nahm daher zum einen die Zahl der wechselwirkenden Oberflächenmodifikatormoleküle zu, zum anderen nahm der Elastizitätsmodul zu, was zu einer Abnahme des elastischen Dehnungsbereiches führte. Daher führte eine partikuläre Verstärkung der Komposite in den Versuchen in Kap. 5.2 aufgrund einer zu geringen Festigkeit durch die Wechselwirkungskräfte noch nicht auf ein verbessertes Verschleißverhalten gegenüber dem ungefüllten Polyurethan.

Durch die Einführung eines Zwei-Komponenten-Systems als Oberflächenmodifikator konnten in Kap.5.3 Fortschritte in der Verbesserung des Verschleißverhaltens erzielt werden. Dabei erwies sich ein guter Dispergierzustand als ein wichtiger Parameter für niedrige Verschleißwerte. Als weiterer Parameter kam dabei die Anzahl der Anbindungen hinzu. Hierbei zeigte es sich, daß kovalente Anbindungen auch bei schlechten Dispergierzuständen zu einem guten Verschleißverhalten führen können. Schließlich spielte auch das Einarbeitungsverfahren für die Modifikation eine wichtige Rolle, Dabei zeigte sich für H-EDTA, dass sich Kneten von TODS und Zugabe von H-EDTA als besser erwies als Kneten beider Komponenten. Für 6-Aminohexansäure erwies sich Mahlen als das bessere Verfahren gegenüber Kneten beider Komponenten. Für Gluconsäure ergab das Mahlen bessere Verschleißigenschaften als durch Kneten von TODS und Zugabe von Gluconsäure. Weitere Hinweise auf das Verschleißverhal-

ten konnten für die Komposite, deren Partikel durch Vordispersieren und sowie durch Mahlen modifiziert wurden, aus der Molekülstruktur gefunden werden.

Unter den 2-Komponenten-Systemen konnten 5 Systeme ermittelt werden, welche ein niedrigeres Verschleißvolumen erbrachten als das ungefüllte Polyurethan. Dies war der Fall für Zitronensäure (Einarbeitung durch Kneten), Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (Vordispersieren der TODS und Zugabe der zweiten Oberflächenmodifikatorkomponente) und Gluconsäure ohne und mit 0,8 Gew.-% Ethylenglykol sowie 6-Aminohexansäure (Einarbeitung aller drei Systeme durch Mahlen). Somit konnte für diese Systeme gesagt werden, daß die zweite Modifikator-Komponente gegenüber der Modifizierung nur mit der Komponente Trioxadecansäure aus Kap. 5.2 den Kompositen eine höhere Zähigkeit verleihen konnte, wodurch ihr Verschleißverhalten verbessert werden konnte, indem sie als elastische Feder zwischen Partikel und Polyurethan wirken konnte.

Abschließend ist also zu den Ergebnissen der ZrO_2 -Polyurethankomposite festzustellen, daß mit den Zwei-Komponenten-Modifikatorsystemen ein Weg aufgezeigt werden konnte, wie sich mit nanopartikulären Kompositsystemen die Verschleißigenschaften gegenüber einem ungefüllten Polyurethansystemen als auch gegenüber der untersuchten Ein-Komponenten-Systeme verbessern lassen.

5.5 Untersuchung von Eisenoxid-Polyurethan-Kompositen

Um das Ziel, das Verschleißverhalten von Polymeren durch eine partikuläre Verstärkung zu verbessern, wurde neben den bisher an ZrO_2 -Polyurethan-Nanokompositen untersuchten Parametern des Füllgradeinflusses, der Partikelgröße und des Modifikatorsystems auch der Einfluss der Partikelmorphologie auf das Verschleißverhalten untersucht. Zur sphärischen Partikelform der ZrO_2 -Partikel aus Kap. 5.2 - 5.4 wurden daher nadelförmige Partikel mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen hinzugenommen, da hierdurch ein Einfluss auf das Verschleißverhalten erwartet wurde. Darüber hinaus sollte der Morphologieeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

Zum Morphologieeinfluss wurde der Einfluss des Oxidsystems der Partikel untersucht, indem Partikel aus Eisenoxiden gewählt wurden. Um nun eine Vergleichbarkeit zu der sphärischen Geometrie der ZrO_2 -Partikel zu haben, wurde in die Variation der Morphologien ein sphärisches Eisenoxid mitaufgenommen, welches in seiner Partikelgröße dem der ZrO_2 -Partikel ähnelte. Somit lagen hier insgesamt vier Partikelqualitäten an Eisenoxiden vor, welche sich durch ihre Geometrie in sphärische Partikel und in Partikel mit drei unterschiedlichen Dicke-Länge-Verhältnissen unterscheiden ließen. Die Primärpartikelgrößen betragen 25 nm, 200 nm·300 nm, 100 nm·400 nm und 100 nm·800 nm. Die 25 nm großen Partikel werden mit E1 und die 200 nm·300 nm großen Partikel mit E2 bezeichnet. E3 steht für die 100 nm·400 nm großen Partikel und E4 für die Qualität 100 nm·800 nm. Hersteller der Partikel E1 war das Institut für Neue Materialien gem.GmbH (INM), die Partikel E2, E3 und E4 sind kommerziell von der Fa. Bayer AG erhältlich.

Zur Oberflächenmodifizierung der Eisenoxidpartikel wurde Trioxadecansäure gewählt, welche bereits für die ZrO_2 -Nanokomposite verwendet wurde. Diese soll sowohl an die Partikel als auch an die umgebende Matrix kovalent anbinden. Durch eine gute Dispergierung der Partikel sollte eine möglichst große Oberfläche geschaffen werden, an welcher der Oberflächenmodifikator angreifen kann.

Aufbauend auf dem Stand der Technik und den Ergebnissen zu den ZrO_2 -Polyurethan-Nanokompositen wurde von den Messungen erwartet, dass sich drei Verschleißphasen identifizieren lassen, eine Run-in-Phase sowie zwei stationäre Phasen mit konstanter Verschleißrate. Unklar war, ob es zwischen den beiden stationären Phasen zu einer ebenso klaren Unterscheidung der Reibungskoeffizienten kommen würde wie es bei den ZrO_2 -Kompositen beobachtet wurde.

Zur Analyse des Verschleißverhaltens war es nötig, den Verschleißkoeffizienten zu bestimmen. Da sich bei der Analyse der ZrO_2 -Komposite und des ungefüllten Polyurethans der bili-

neare Ansatz bereits sehr gut bewährt hatte, sollte untersucht werden, ob er für die Eisenoxid-Komposite beibehalten werden könne.

5.5.1 Charakterisierung der verwendeten Eisenoxid-Qualitäten

Mittels der Röntgendiffraktometrie wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren an den Eisenoxiden die vorliegenden Kristallmodifikationen bestimmt. Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Aufnahmen der Eisenoxide, Bild 5.71, zeigen drei unterschiedliche Kristallmodifikationen. So konnten die 25 nm großen Partikel (E1) als ein kubischer Magnetit identifiziert werden, die Partikel mit den Größen 200 nm·300 nm (E2) sowie 100 nm·400 nm (E3) wurden als ein trigonaler Goethit erkannt und bei den 100 nm·800 nm (E4) großen Partikeln handelte es sich um einen orthorhombischen Hämatit.

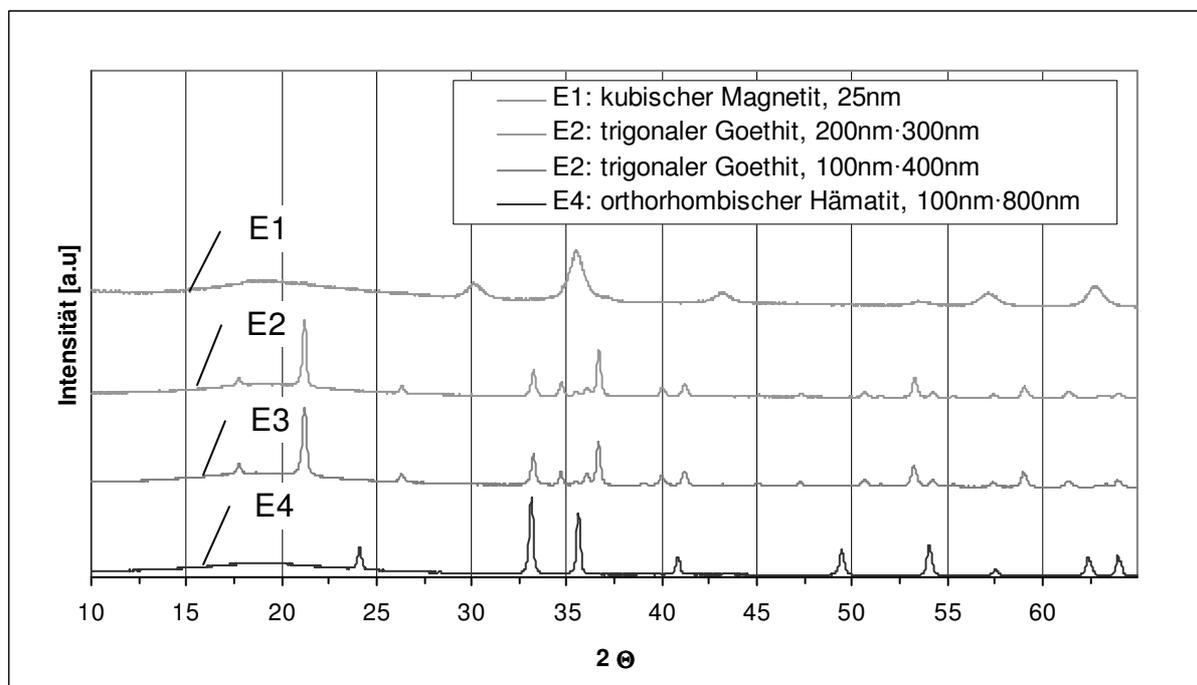


Bild 5.71: Diffraktogramme der verwendeten Eisenoxid-Pulver.

Mit Hilfe einer BET-Analyse wurden die spezifischen Oberflächen der Eisenoxide bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.12 zusammengefasst. Daraus geht für die Partikel E1 (25 nm) eine spez. Oberfläche von 194,3 m²/g hervor, für den Goethit der Qualität E2 (Partikelgröße 200 nm·300 nm) waren es 18,5 m²/g. Die Partikel E3 (100 nm·400 nm) besaßen eine spezifische Oberfläche von 14,8 m²/g und für die Qualität E4 mit einer Partikelgröße von 100 nm·800 nm waren es 8 m²/g.

Die Messung der Partikeldichten ergab für die E1-Partikel einen Wert von $4,7 \text{ g/m}^3$, für die E2-Partikel waren es 4 g/m^3 . Die stäbchenförmigen Partikel E3 besaßen eine Dichte von $4,3 \text{ g/m}^3$ und für die „großen“ E4-Partikel wurde eine Dichte von $4,9 \text{ g/m}^3$ gemessen.

Tabelle 5.12 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 5.12: Modifikationen, Partikelgrößen, BET-Oberflächen und Dichte-Werte der verwendeten Eisenoxid-Partikel. Die Klammer-Werte in der rechten Spalte geben die theoretischen Dichten an.

Pulver	Modifikation	Primärpartikelgröße [nm]	Spez. Oberfläche [m^2/g]	Dichte [g/m^3]	Theor. Dichte [g/m^3]
E1 (INM)	Fe_3O_4 , kubisch	20-30	194,3	4,7	5,2
E2 (Bayer)	FeOOH rhomboedrisch	200-300	18,5	4,0	4,3
E3 (Bayer)	FeOOH rhomboedrisch	100-400	14,8	4,3	4,3
E4 (Bayer)	Fe_2O_3 trigonal	100-800	8	4,9	5,2-5,3

5.5.2 Untersuchung des Dispergierzustandes der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite

Um eine Anbindung der Partikel an die Polyurethanmatrix zu ermöglichen, wurden die Partikel oberflächenmodifiziert. Durch die Verwendung eines geeigneten Oberflächenmodifikators sollte eine Kompatibilität zwischen Partikeln und Matrix hergestellt werden, sodass unter Erhaltung eines guten Dispergierzustandes die Möglichkeit zur Bildung eines homogenen Partikel / Polymernetzwerkes geschaffen wird.

Die Oberflächenmodifizierung der Partikel erfolgte in dem Polyolgemisch mit je 50 % Baygal K55 und Baygal K30 mittels mechanischer Dispergieraggregate (Dreiwalzenstuhl und Mörsermühle). Das nanopartikelhaltige Polyol wurde an die Fa. Bayer verschickt und mit dem Standardisocyanat K88 der Fa. Bayer zu einem Polyurethan-Komposit vernetzt, wobei das Verhältnis aus Isocyanatmenge und Polyolmenge 1:1,25 betrug.

Zur Beurteilung des Dispergierzustandes der Eisenoxide in der Polyurethanmatrix wurden Aufnahmen mit dem Transmissionselektronen-Mikroskop angefertigt, welche in Bild 5.72 bis Bild 5.75 gezeigt sind.

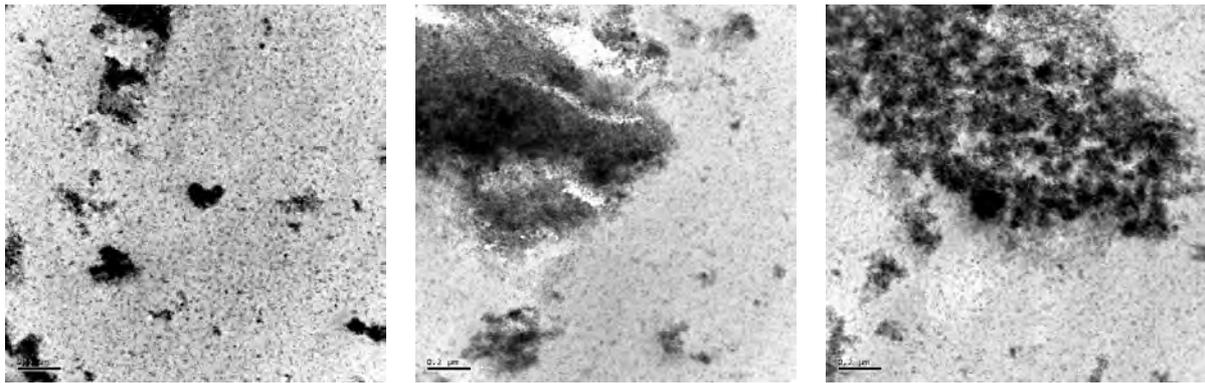


Bild 5.72: TEM-Aufnahmen von Magnetit-Partikeln (E1) mit einer Primärpartikelgröße von 25 nm in der Polyurethanmatrix. Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 200 nm.

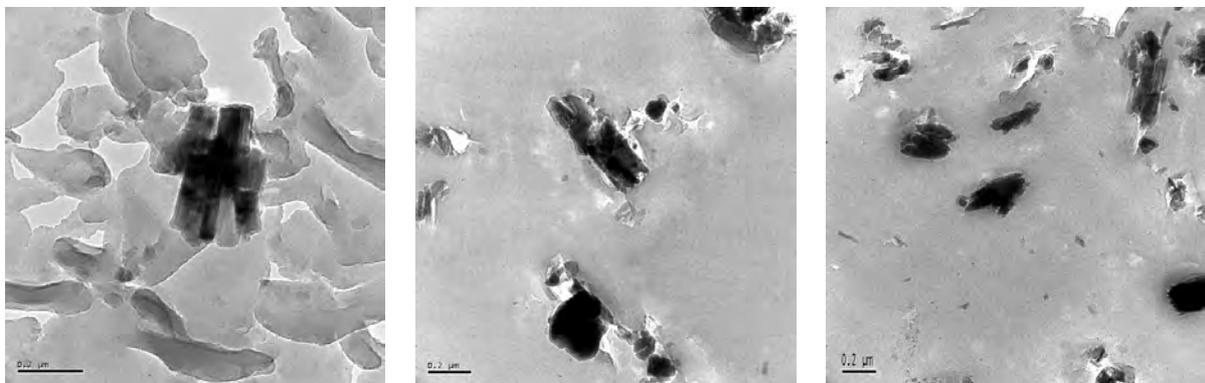


Bild 5.73: TEM-Aufnahmen von Goethit-Partikeln (E2) mit einer Primärpartikelgröße von 200 nm·300 nm in der Polyurethanmatrix. Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 200 nm.

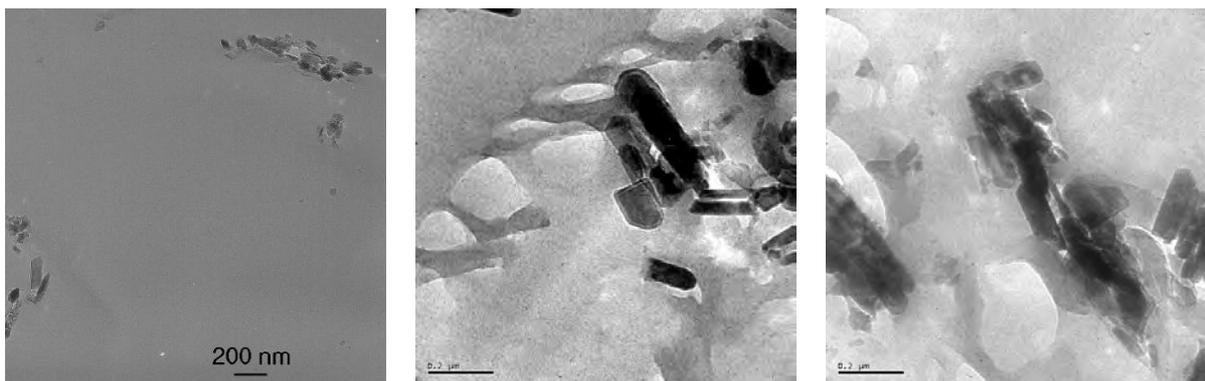


Bild 5.74: TEM-Aufnahmen von Goethit-Partikeln (E3) mit einer Primärpartikelgröße von 100 nm·400 nm in der Polyurethanmatrix. Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 200 nm.

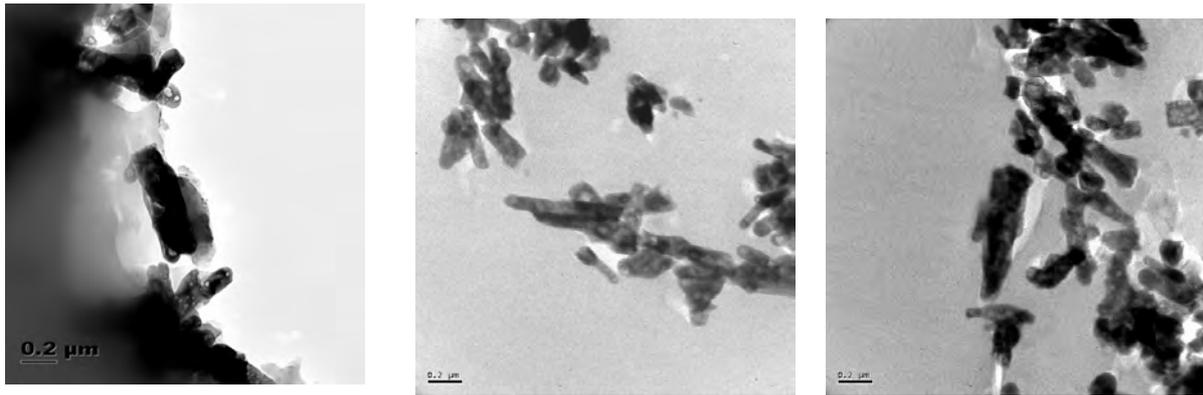


Bild 5.75: TEM-Aufnahmen von Hämatit-Partikeln (E4) mit einer Primärpartikelgröße von 100 nm·800 nm in der Polyurethanmatrix. Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 200 nm.

Bild 5.72 zeigt den Magnetit (E1). Die Aufnahme mit 5 Gew.-% zeigte bereits Agglomerationen, welche sich bei 10 und 20 Gew.-% Partikelgehalt verstärkten und Agglomeratsgrößen der Größe von ca. 1 μm·1 μm bis 1,5 μm·1 μm annahmen. In Bild 5.73 ist der Goethit mit einer Größe von 200 nm·300 nm (E2) und in Bild 5.74 mit 100 nm·400 nm (E3) gezeigt. Dabei zeigt Bild 5.73 (E2), dass sich die Partikel im Vergleich zum Magnetit relativ gut dispergieren ließen, da nur geringe Agglomeration auftrat. Dagegen wurden beim Goethit der Partikelgröße 100 nm·400 nm (E3) stärkere Agglomerationsneigungen als bei den E2-Partikeln gefunden. Der Hämatit (E4) ist in Bild 5.75 zu sehen, welcher durch sein höheres Aspektverhältnis noch länglicher als der E3-Goethit (Bild 5.74) zu erkennen ist. Auch für ihn wurde ein starkes Agglomerationsverhalten beobachtet. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Hämatitnadeln während des Knetprozesses teilweise gebrochen wurden. Zur Unterscheidung von den übrigen Eisenoxiden soll zu ihrer Beschreibung die Partikelgrößenbezeichnung 100 nm·800 nm beibehalten werden.

Ein Vergleich der Dispergierzustände zeigt insbesondere, dass sich alle Pulver bei niedrigen Partikelgehalten gut dispergieren ließen, wogegen es außer beim E2-Goethit bei höheren Partikelgehalten zu Agglomerationen gekommen ist. Somit zeigten die E2-Partikel aus Bild 5.73 die niedrigste Agglomerationsneigung. Es war zu erwarten, dass sich ein schlechter Dispergierzustand negativ auf ein gutes Verschleißverhalten auswirken wird.

5.5.3 Überprüfung des bilinearen Ansatzes zur Berechnung der Verschleißvolumina

Da in den Verschleißversuchen keine kontinuierliche Aufnahme von Daten zur Bestimmung des Verschleißquerschnitts möglich war, stützte sich die Auswertung der Versuche auf den bei Versuchsende gemessenen Verschleißquerschnitt. Da bei den Eisenoxidkompositen wie bei den ZrO₂-Kompositen die Reibkoeffizientenkurve in drei Verschleißphasen eingeteilt wer-

den konnte, stellte sich die Frage, ob sich dieser Ansatz (siehe Kap. 4.4.1) für die Eisenoxid-Komposite ebenfalls anwenden ließe. Hierzu wurden Gleitverschleißversuche an einem Tribometer der Fa. CSEM durchgeführt. Die Proben hatten einen Durchmesser von 30 mm und eine Dicke von 4 mm. Der Reibradius betrug 8 mm. Als Verschleißpartner wurde eine Stahlkugel 100Cr6 mit einem Radius von 2 mm verwendet, welche mit einer Normallast von 5 N während 10.000 Zyklen belastet wurde.

Bild 5.76 zeigt exemplarisch die Reibkoeffizientenkurve eines Hämatit-Polyurethan-Komposits mit 10 Gew.-% Partikelgehalt an 100 nm·800 nm großen Fe_2O_3 Eisenoxidpartikeln. In diesem Bild lassen sich drei Verschleißphasen erkennen:

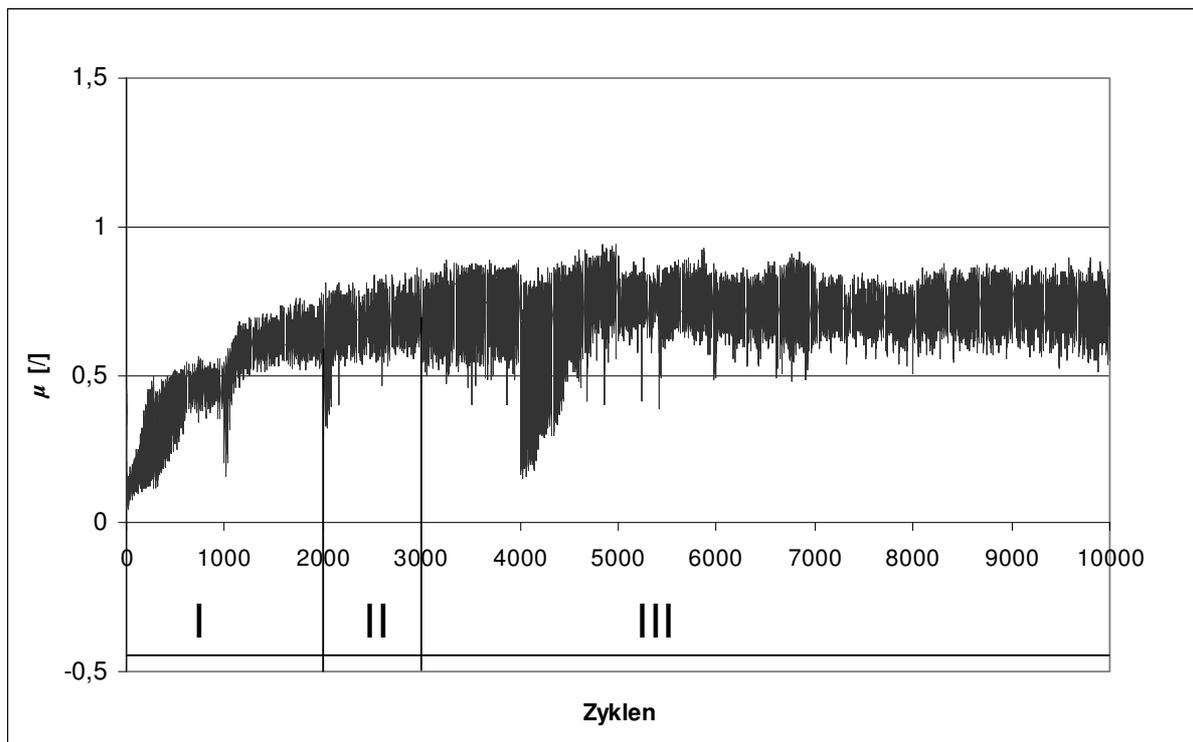


Bild 5.76: Reibkoeffizientenkurve eines Eisenoxid-Polyurethan-Komposits mit 10 Gew.-% an 100 nm·800 nm großen Fe_2O_3 -Partikeln (Hämatit, Partikelqualität E4) in Run-in-Phase (Verschleißphase I), erste stationäre Phase (Verschleißphase II) und zweite stationäre Verschleißphase (Verschleißphase III).

Nachdem der Reibungskoeffizient bei 2000 Zyklen ein stabiles Niveau erreicht hat, d.h. in einen konstanten Verlauf übergegangen ist, beginnt die Verschleißphase II. Sie dauerte bis zum Einbrechen der Verschleißkugel in die Oberfläche des Komposits. Dieses war an der von diesem Punkt beginnenden engen Folge nach unten gerichteter Peaks zu erkennen, welche in Bild 5.76 ab 3000 Zyklen aufgetreten sind. Gleichzeitig war auch eine Zunahme in den Amplituden des Reibungskoeffizienten erkennbar, da die Rauheit in der Verschleißspur zunahm. Die nach unten gerichteten Peakssignale bei 1000, 2000 und 4000 Zyklen sind dagegen jeweils auf ein erneutes Anfahren des Versuchs nach einer Unterbrechung zurückzuführen.

An der in Bild 5.76 gezeigten Reibungskoeffizientenkurve soll durch Auftragung des Verschleißvolumens, welches in Intervallen von 1000 Zyklen gemessen wurde, die Eignung des bilinearen Ansatzes zur Annäherung des Verschleißvolumens am Ende der Verschleißphase II überprüft werden. Bild 5.77 zeigt hierzu noch einmal die Reibungskoeffizientenkurve für das Hämatit-Polyurethan-Komposit mit 10 Gew.-% Partikelgehalt.

Bild 5.77 zeigt eine gute Übereinstimmung in den Verläufen des gemessenen Verschleißvolumens und dem Verlauf der Geraden des bilinearen Ansatzes. Es ist zu sehen, dass bis zum Ende der Verschleißphase II der Verlauf des Verschleißvolumens durch eine Gerade approximiert werden konnte. Ebenso trifft diese Approximation für den Verschleißvolumenverlauf der Verschleißphase III zu. Die beiden konstanten Verschleißraten weisen daher die Phasen II und III als stationäre Verschleißphasen aus, welche zur Unterscheidung erste (Phase II) und zweite stationäre Phase (Phase III) genannt werden.

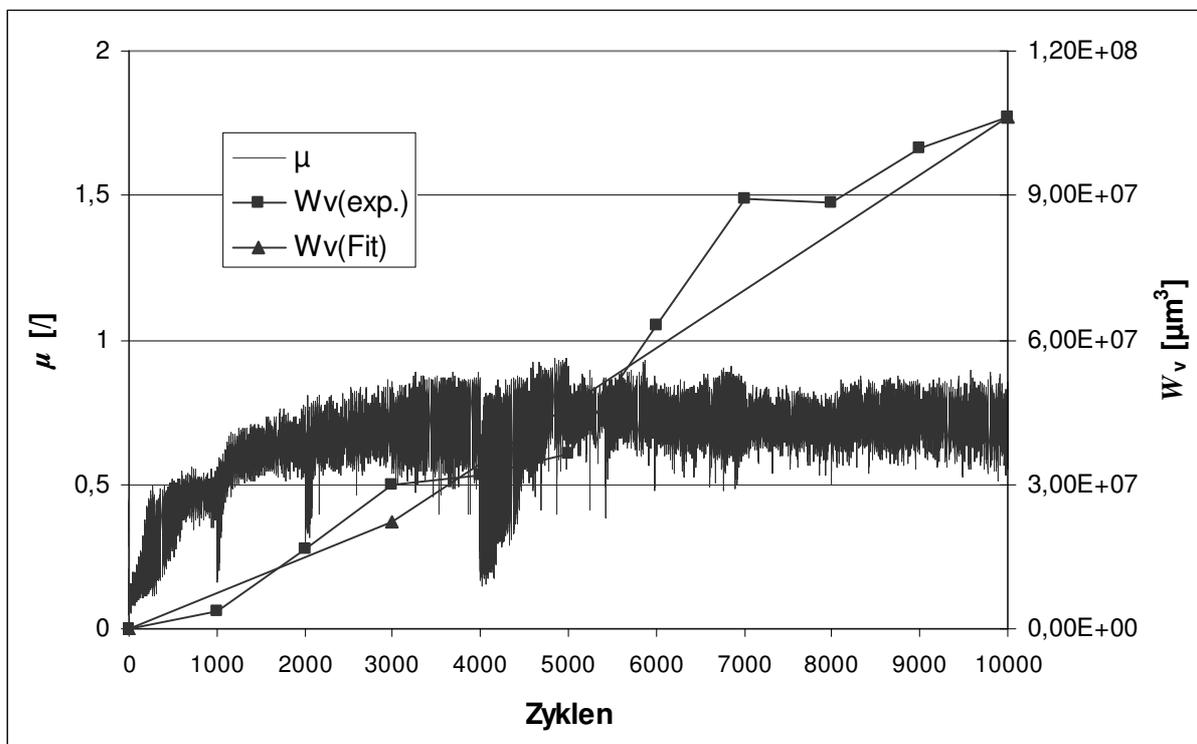


Bild 5.77: Reibungskoeffizientenkurve (hellgrau) für ein Eisenoxid-Polyurethan-Komposit mit 10 Gew.-% Partikelgehalt und einer Partikelgröße von 100 nm·800 nm. Die mit ■ kenntlich gemachten Messwerte stellen das experimentell ermittelte Verschleißvolumen $W_v(\text{exp.})$ zu den jeweiligen Zykluszahlen dar. Der Verlauf des Verschleißvolumens wurde mit einem bilinearen Ansatz $W_v(\text{Fit})$ approximiert (▲).

Im Folgenden sind die einzelnen Verschleißphasen erläutert:

Phase I: Während der ersten 2000 Zyklen zu Beginn des Versuches war ein Anstieg des Reibungskoeffizienten zu beobachten, bei dem zunächst eine zunehmende Verschleißrate auftrat (Bild 5.78). Während dieser Phase wurden bereits Eisenoxidpartikel aus dem Komposit herausgearbeitet, welche einen Gleitfilm zwischen Verschleißkugel und Komposit bildeten, wodurch die Verschleißrate abnahm. Weiterhin kam es zu einer Einebnung der Verschleißspur durch Brechen noch bestehender Rauheitsspitzen. Diese Phase wird als Run-in-Phase oder Verschleißphase I bezeichnet.

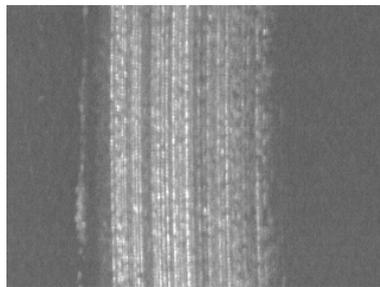


Bild 5.78: Verschleißspur eines Polyurethan-Komposits mit 10 Gew.-% an 100 nm·800 nm großen Hämatit-Partikeln (E4) am Ende der Verschleißphase I (Run-in-Phase) nach 2000 Zyklen.

Phase II: Der Reibungskoeffizient zeigte im Anschluss an die Run-in-Phase bis zur Zyklenzahl 3000 einen „glatten“ Verlauf, d.h. es traten moderate Oszillationen auf, da die Oberfläche durch den Gleitfilm aus Eisenoxiden die Belastung ertrug und nur geringen Verschleiß zeigte. Da die Beanspruchung während dieser Phase nicht zur Oberflächenermüdung führte, kam es nicht zu einem Aufbrechen der Oberfläche, was in Bild 5.79 zu sehen ist. Diese Verschleißphase ist mit Phase II oder erster stationärer Phase bezeichnet.

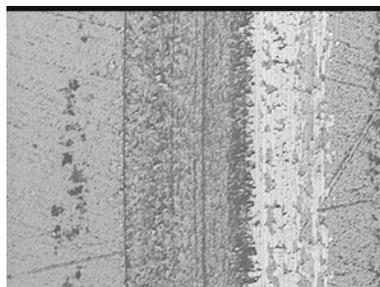


Bild 5.79: Verschleißspur eines Polyurethan-Komposits mit 10 Gew.-% an 100 nm·800 nm großen Hämatit-Partikeln (E4) am Ende der stationären Verschleißphase II nach 3000 Zyklen.

Phase III: Der Reibungskoeffizient zeigte eine Zunahme der Oszillationen, blieb dabei aber um seinen Mittelwert stabil. Diese Oszillationen begannen mit dem Aufbrechen der

Oberfläche (vergl. Bild 5.79 nach 3000 Zyklen), da auf dem Gleitfilm so viele Abriebspartikel entstanden waren, dass es zu erhöhten Reibkraftreaktionen kam. Diese Verschleißphase ist mit Phase III oder zweiter stationärer Verschleißphase bezeichnet. Bild 5.80 zeigt die Verschleißspur am Ende des Versuchs nach 10.000 Zyklen, in dem die geschädigte Oberfläche deutlich erkennbar ist.



Bild 5.80: Verschleißspur eines Polyurethan-Nanokomposits mit 10 Gew.-% an 100 nm-800 nm großen Hämatit-Partikeln (E4) am Ende der Verschleißphase III nach 10.000 Zyklen.

Mit dem Beginn der Verschleißphase III nach 3000 Zyklen kam es gegenüber der Phase II zu einer leichten Zunahme des Verschleißvolumens. Um auch geringe Unterschiede im Verschleißvolumen erfassen zu können und um in der Terminologie der bisherigen Versuche an ZrO_2 -Kompositen bleiben zu können, soll der bilineare Ansatz zur Approximierung des Verschleißvolumenverlaufes beibehalten werden. Bild 5.77 zeigt mit dem so gefundenen Linienzug eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten des Verschleißvolumens. Die Anwendung dieses Ansatzes lieferte damit auch das stabile Niveau des Reibungskoeffizienten als Ursache für die geringe Zunahme des Verschleißvolumens in Phase III. Damit bestätigt sich die Eignung des bilinearen Ansatzes für die Anwendung an Eisenoxid-Polyurethan-Kompositen.

Zusammenfassend kann man als Ergebnis festhalten, dass an Eisenoxid-Polyurethan-Kompositen drei Verschleißphasen identifiziert werden konnten. Die Verschleißraten der beiden Phasen II und III zeigen nur geringe Unterschiede. Die Verwendung des bilinearen Ansatzes hat sich als geeignet erwiesen, da sich mit ihm der Verschleißvolumenverlauf bestimmen ließ. Mit diesem Ansatz sollen daher im Folgenden die Verschleißkoeffizienten der Phasen II und III der Eisenoxid-Komposite bestimmt werden.

5.5.4 Linienförmiger Verschleiß ohne vorhergehendes Run-in

Da der Stand der Technik nur wenige Hinweise auf bisherige tribologische Untersuchungen an polymeren Kompositen, welche mit Eisenoxid-Partikeln verstärkt waren, aufzeigen konnte, war das Interesse auf den Effekt dieser Partikel besonders groß. Insbesondere sollte die Eignung dieser Komposite für den Einsatz als Werkzeugmaterial für Tiefziehwerkzeuge untersucht werden, welche von der Automobilindustrie benötigt werden, um eine kostengünstige Prototypenentwicklung betreiben zu können. Um hier eine breite Variation an vergleichbaren Materialien zu haben wurden 4 Partikelqualitäten betrachtet, die sich auf eine sphärische Geometrie und drei verschiedene Aspektverhältnisse (a.r.) aufteilen ließen. Diese Qualitäten wurden mit E1 (25 nm, sphärische Geometrie), E2 (a.r. = 200 nm·300 nm), E3 (a.r. = 100 nm·400 nm) und E4 (a.r. = 100 nm·800 nm) bezeichnet.

Voraussetzung für einen guten Verstärkungseffekt ist eine gute Redispergierbarkeit der Partikel. Diese bewirkt, dass die Partikel durch elektrostatische Kräfte auf Abstand gehalten werden, da hierdurch eine Agglomeration der Partikel verhindert wird. Dadurch steht eine große Partikeloberfläche zur Verfügung, an der die Oberflächenmodifikatoren an die freien OH-Gruppen der Partikel angreifen können, um die Partikel an die Polyurethanmatrix anzubinden. Eine Agglomeration der Partikel würde hingegen bedeuten, dass die Partikel nicht ausreichend auf Abstand gehalten werden konnten, wodurch sich die Partikeloberfläche verringern würde, mit der die Oberflächenmodifikatoren an die umgebende Matrix anbinden könnten. Die Folge wäre eine schwächere Verstärkung als bei einer guten Redispergierung.

Die Synthese des Materials ist auf S.32 in Kap.4.1 beschrieben. Die Partikelgehalte betragen 5, 10 und 20 Gew.-%. Die Probenkörper besaßen einen Durchmesser von 30 mm und eine Dicke von 4 mm. Die im Versuch verwendete Normallast betrug 5 N, die Gleitgeschwindigkeit betrug 10 cm/s.

Zur Probenpräparation wurden die Probenoberflächen geschliffen und poliert. Dadurch sollten eine möglichst hohe und einheitliche Oberflächengüte der Proben sowie gleiche Versuchsvoraussetzungen geschaffen werden. Die erzielten Rauheiten betragen maximal $R_a = 0,18 \mu\text{m}$ und sind in Tabelle 5.13 dargestellt (vertikale Auflösung des Messgerätes: 5 nm).

Tabelle 5.13: Arithmetischer Mittenrauhwert R_a [μm] der polierten Oberflächen der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite

Primärpartikelgröße [nm]	5 Gew.-% R_a [μm]	10 Gew.-% R_a [μm]	20 Gew.-% R_a [μm]
25	0,02	0,04	0,04
200·300	0,01	0,02	0,02
100·400	0,15	0,14	0,12
100·800	0,18	0,02	0,05

Zur Untersuchung des Verschleißverhaltens wurden Gleitverschleißversuche (Ball-on-Disk-Tests) durchgeführt. Die Messung erfolgte auf einem Tribometer der Fa. CSEM. Während 10.000 Zyklen wurde dabei der Reibkoeffizientenverlauf über der Versuchszeit aufgenommen. Die Normalkraft betrug $F_n = 5 \text{ N}$, der Reibradius der als Gleitpartner verwendeten Stahlkugel (Material: 100Cr6, Radius 2 mm) betrug 8 mm. Anhand dieses Verlaufs ließ sich anschließend durch eine profilometrische Vermessung der Verschleißspur der Verschleißkoeffizient zur weiteren Beurteilung des Reibverhaltens bestimmen.

BALL-ON-DISK-VERSUCHE

Bei den Partikeln der Komposite, welche in den Gleitverschleißversuchen untersucht wurden, handelte es sich um Magnetit (Fe_3O_4) mit einer Primärpartikelgröße von 25 nm und sphärischer Gestalt (Bezeichnung E1), Goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$) mit einer Primärpartikelgröße von einmal 200 nm·300 nm (Bezeichnung E2) und einmal 100 nm·400 nm (Bezeichnung E3) mit orthorhombischer Modifikation, sowie um Hämatit (Fe_2O_3) mit einer Primärpartikelgröße von 100 nm·800 nm (Bezeichnung E4) und rhomboedrischer Kristallform. Die Polyurethan-Komposite wurden bei den drei Partikelgehalten von 5, 10 und 20 Gew.-% der genannten Pulver untersucht.

Die in den Gleitverschleißversuchen ermittelten Reibungskoeffizienten der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite mit der Primärpartikelgröße von 25 nm (E1) sind in Bild 5.81 während der ersten stationären Phase (Phase II, Index II) und der zweiten stationären Phase (Phase III, Index III) zu sehen. Mit steigendem Füllgrad wurden für den Reibungskoeffizienten μ_{II} in der ersten stationären Phase Werte von 0,53, 0,56 und 0,52 gemessen. In der Phase III, der zweiten stationären Phase betragen die Reibungskoeffizienten Werte zwischen 0,58 (20 Gew.-% Partikelgehalt) und 0,61 (10 Gew.-% Partikelgehalt). Das Komposit mit 5 Gew.-% Partikelgehalt besaß einen Reibungskoeffizienten von $\mu_{III} = 0,57$. Damit zeigte sich kein signifikanter Einfluß des Füllgrades auf den Reibungskoeffizienten.

Die Reibungskoeffizienten für das ungefüllte Polyurethan betragen in der ersten stationären Phase $\mu_{II} = 0,15$ und in der Phase III $\mu_{III} = 0,49$. Dieser große Unterschied zwischen μ_{II} und μ_{III} lag darin begründet, dass bei dem ungefüllten Polyurethan beim Wechsel von der ersten in die zweite stationäre Phase ein Sprung im Reibungskoeffizient auftrat, was bei den Eisenoxid-Kompositen in dem Maße nicht beobachtet wurde.

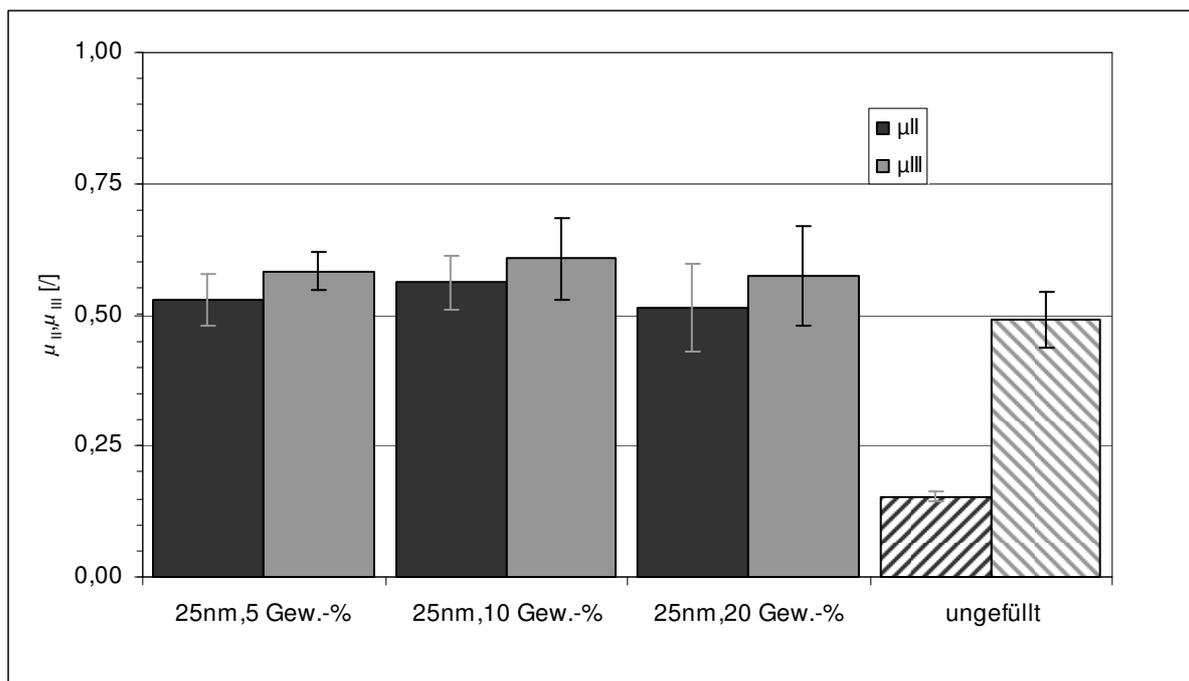


Bild 5.81: Reibungskoeffizienten μ_{II} während der ersten stationären Phase (Phase II) und μ_{III} während der zweiten stationären Phase (Phase III) der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite mit der Primärpartikelgröße von 25 nm bei drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

In Bild 5.82 sind die Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} aus den Gleitverschleißversuchen an den Kompositen mit den Eisenoxid-Partikelgrößen von 200 nm·300 nm (E2) zu sehen. Mit steigendem Partikelgehalt war für die Reibungskoeffizienten aus der ersten stationären Phase ein leichter Anstieg von 0,46 auf 0,49 zu sehen. Bei einem Partikelgehalt von 10 Gew.-% kam es zu einer Zunahme in der Streubreite, da hier Werte zwischen 0,41 und 0,6 auftraten. In der zweiten stationären Phase wurde die Zunahme der Reibungskoeffizienten μ_{III} mit zunehmendem Füllgrad deutlicher als für μ_{II} , da sich Werte zwischen 0,46 und 0,55 ergaben.

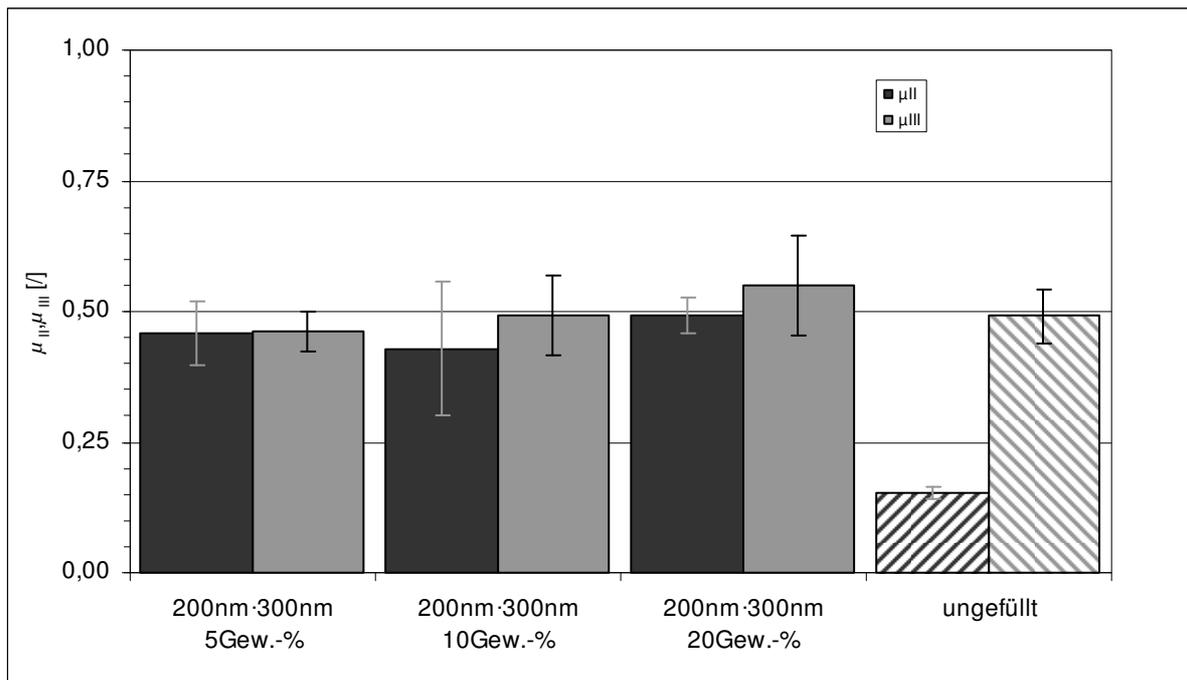


Bild 5.82: Reibungskoeffizienten μ_{II} während der ersten stationären Phase (Phase II) und μ_{III} während der zweiten stationären Phase (Phase III) der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite mit der Primärpartikelgröße von 200 nm·300 nm bei drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

In Bild 5.83 sind die an den Kompositen mit den Eisenoxid-Partikeln der Primärpartikelgröße 100 nm·400 nm (E3) ermittelten Reibungskoeffizienten dargestellt. Bei einem Partikelgehalt von 10 Gew.-% trat sowohl für μ_{II} als auch μ_{III} ein Maximum gegenüber den anderen beiden Partikelgehalten auf. Da aber bei einem Partikelgehalt von 20 Gew.-% eine sehr niedrige Standardabweichung auftrat, bei 5 und 10 Gew.-% dagegen eine höhere Streuung vorlag welche sich mit dem Wert bei 20 Gew.-% überschneidet, konnte aus diesem Verhalten auch durch Vergleich mit anderen Messergebnissen keine Materialeigenschaft abgeleitet werden.

Weiterhin ließ sich im Vergleich zum ungefüllten Polyurethan sehen, dass die Komposite einen höheren Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} besaßen als das ungefüllte Material ($\mu_{II} = 0,15$, $\mu_{III} = 0,49$).

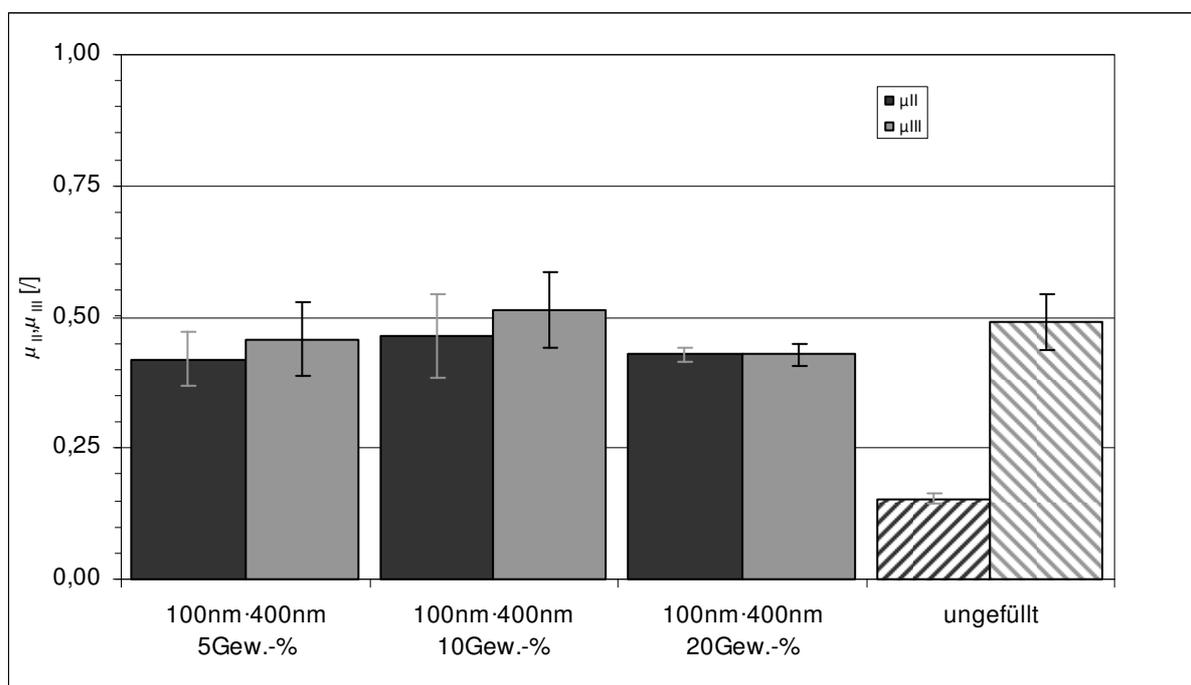


Bild 5.83: Reibungskoeffizienten μ_{II} während der ersten stationären Phase (Phase II) und μ_{III} während der zweiten stationären Phase (Phase III) der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 100 nm·400 nm bei drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

Unter Verwendung einer Primärpartikelgröße von 100 nm·800 nm (E4) erhielt man im Gleitverschleißversuch Reibungskoeffizienten, wie sie in Bild 5.84 gezeigt sind. Insbesondere war für beide Verschleißphasen eine Abnahme der Reibungskoeffizienten bei ansteigendem Füllgrad zu sehen. Ursächlich für diese Abnahme war die Bildung eines Gleitfilms zwischen den Reibpartnern während des Versuches, was zu einer Absenkung des Reibungskoeffizienten führte. Für die Komposite mit 20 Gew.-% Partikelgehalt wurde ein besonders starker Gleiteffekt durch Filmbildung beobachtet. Da der Film im Laufe des Versuchs aber wieder zerstört wurde, trat bei diesem Füllgrad eine hohe Standardabweichung auf.

Die Werte der Reibungskoeffizienten lagen für die erste Verschleißphase zwischen 0,53 (5 Gew.-% Partikelgehalt) und 0,49 (20 Gew.-% Partikelgehalt). In der zweiten stationären Phase weist der Reibungskoeffizient μ_{III} Werte von 0,62 bis 0,55 auf.

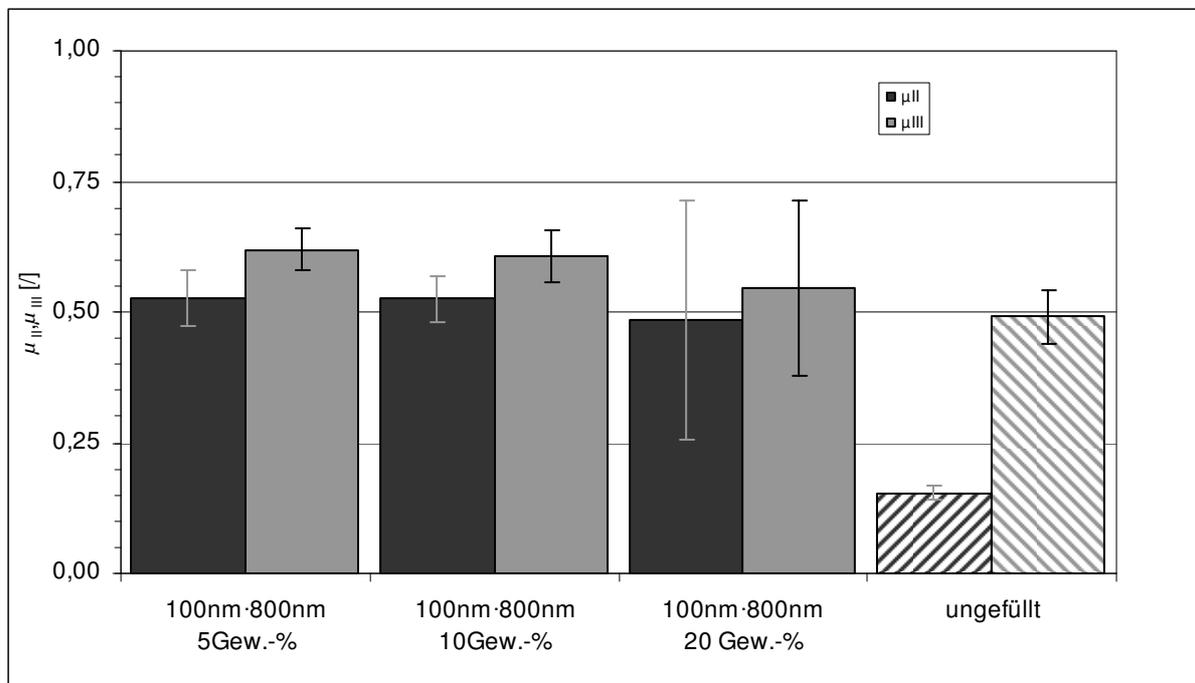


Bild 5.84: Reibungskoeffizienten μ_{II} während der ersten stationären Phase (Phase II) und μ_{III} während der zweiten stationären Phase (Phase III) der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 100 nm·800 nm bei drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

Vergleicht man in Bild 5.85 und Bild 5.86 die Ergebnisse zu den Reibungskoeffizienten unter den untersuchten Materialien, so stellt man fest, dass die Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} der Komposite gegenüber den Werten des ungefüllten Polyurethans relativ eng nebeneinander lagen. So hat der Unterschied zwischen μ_{II} und μ_{III} für die Komposite maximal 0,07 betragen, wogegen diese Differenz für das ungefüllte Material bei 0,21 lag. Dies zeigte eine deutlichere Ausprägung der beiden Verschleißphasen für ungefülltes Polyurethan als für die FeO_x -Komposite, was auch schon aus Bild 5.76 (S.152) aus dem Verlauf des Verschleißvolumens hervorging.

Mit zunehmender Partikelgröße von 25 nm bis 100 nm-400 nm war ein Absinken des Niveaus des Reibungskoeffizienten von ca. 0,6 auf 0,45 zu beobachten. Dabei zeigten die Reibungskoeffizienten ein über dem Partikelgehalt entweder gleichbleibenden oder ansteigenden Verlauf. Verwendete man dagegen die noch größeren Partikel mit dem Aspekt-Verhältnis 1:8 (100 nm-800 nm) so fand man bei einem Partikelgehalt von 5 Gew.-% einen wieder angestiegenen Reibungskoeffizienten von $\mu_{II} = 0,53$, welcher mit zunehmendem Partikelgehalt auf 0,49 abnahm. Damit zeigten die Hämatit-Komposite eine deutlichere Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten vom Partikelgehalt als die übrigen Komposite. Insbesondere war hier auch festzustellen, dass der Reibungskoeffizient mit steigendem Füllgrad abnahm, womit er sich von den anderen Kompositen unterschied. Dies lag daran, dass sich bei den Hämatit-Kompositen während des Versuchs ein Gleitfilm gebildet hatte, welcher den Reibungskoeffizienten senkte.

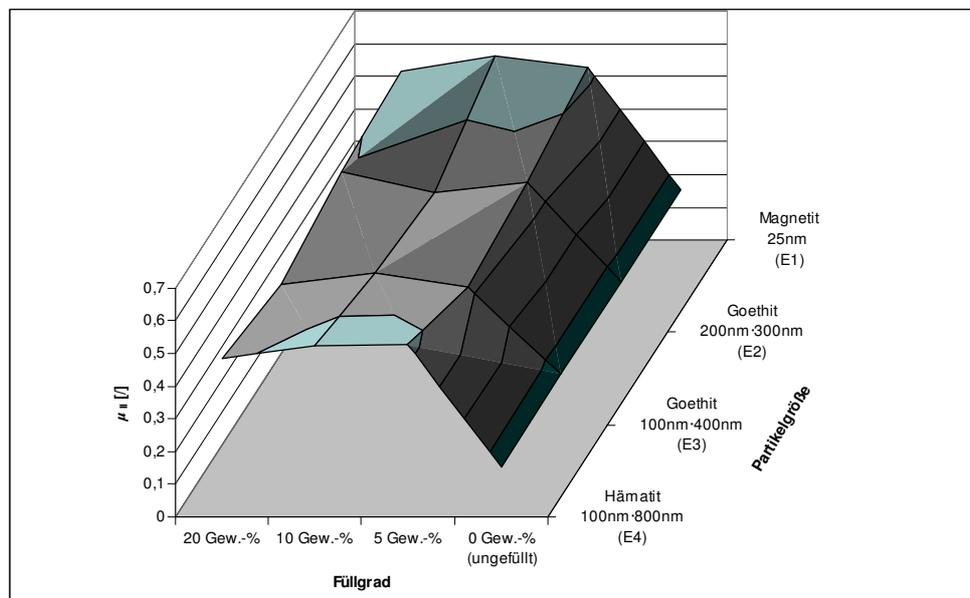


Bild 5.85: Gegenüberstellung der Reibungskoeffizienten μ_{II} der ersten stationären Verschleißphase für alle untersuchten Eisenoxid-Komposite und für das ungefüllte Polyurethan.

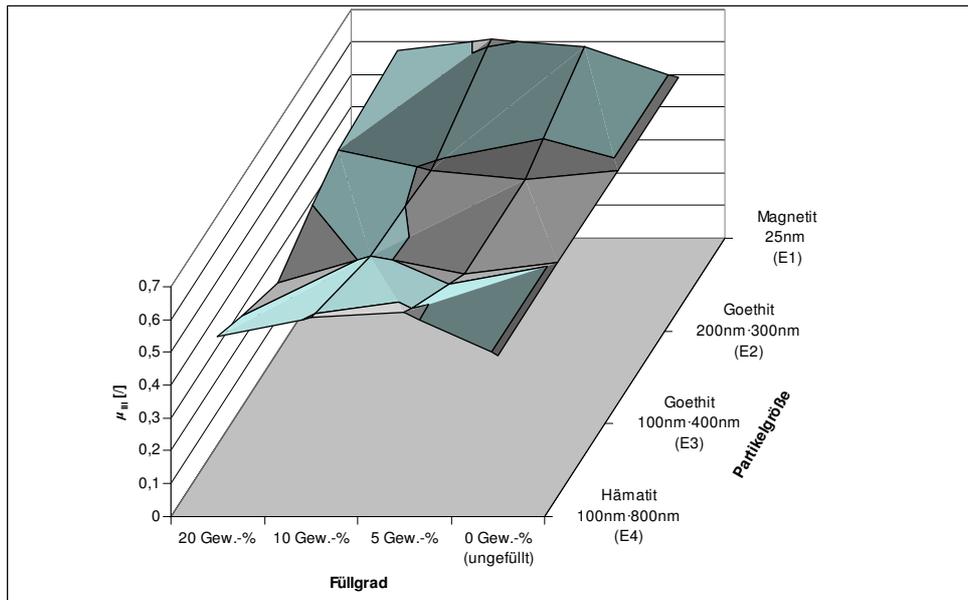


Bild 5.86: Gegenüberstellung der Reibungskoeffizienten μ_{III} der zweiten stationären Verschleißphase für alle untersuchten Eisenoxid-Komposite und für das ungefüllte Polyurethan.

Neben den Reibungskoeffizienten wurden die Verschleißwege gemessen. Bild 5.87 zeigt die Verschleißwege für den Einlaufweg s_I und der ersten stationären Phase s_{II} für die Magnetit-Komposite (Partikelgröße 25 nm, E1) und das ungefüllte Polyurethan. Es ist zu sehen, wie der Einlaufweg mit zunehmendem Füllgrad leicht abnahm. Durch die Abnahme des Run-in-Weges s_I deutete sich bereits zu Beginn des Versuchs eine Zunahme der Verschleißrate mit zunehmendem Partikelgehalt während des Einlaufens an. Mit zunehmendem Füllgrad war in der ersten stationären Phase, s_{II} , eine Zunahme des Verschleißweges zu erkennen. Dabei wurden Verschleißwege zwischen 55 m (bei 5 Gew.-% Füllgrad) und 46 m (bei 10 Gew.-% Füllgrad) erreicht. Eine weitere Erhöhung des Füllgrades auf 20 Gew.-% ließ mit einem Verschleißweg von 47 m keine weitere Veränderung der Verschleißbeständigkeit mehr erkennen. Für das ungefüllte Polyurethan wurde ein Weg von 223 m gefunden.

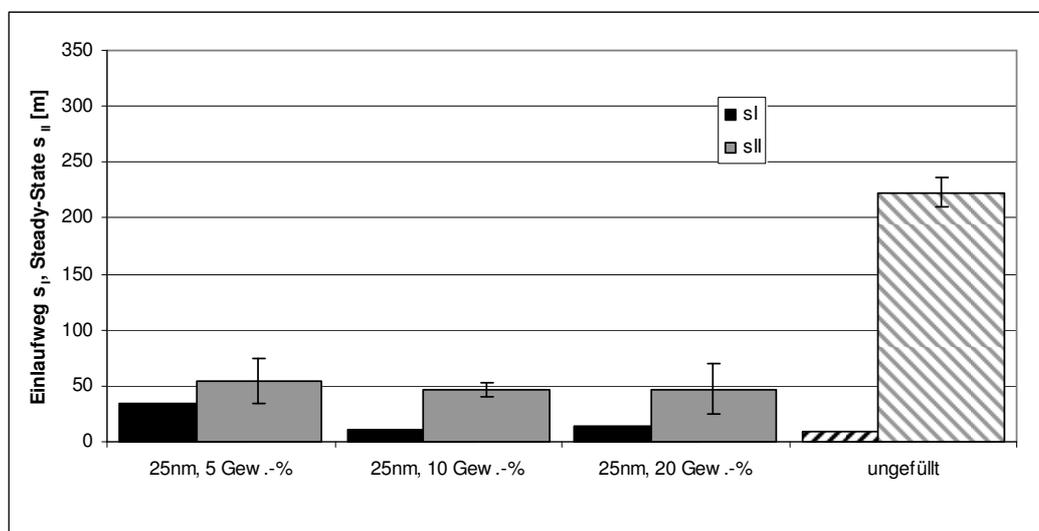


Bild 5.87: Verschleißwege für den Einlaufweg s_I und die erste stationäre Phase s_{II} der Magnetit-Polyurethan-Komposite (Partikelgröße 25 nm) und des ungefüllten Polyurethans.

Die Verschleißwege s_I und s_{II} des Goethit-Polyurethan-Komposits mit der Partikelgröße von 200 nm·300 nm (E2) und des ungefüllten Polyurethans sind in Bild 5.88 aufgeführt. Darin ist zu sehen, wie der Einlaufweg s_I bei einer Erhöhung des Partikelgehalts von 5 auf 10 Gew.-% zunächst von 11,4 auf 21 m zunahm und bei 20 Gew.-% auf 1,8 m abnahm. Für die erste stationäre Phase, s_{II} , ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Partikelgehalt der Verschleißweg von 152 auf 170 m zunahm und bei 20 Gew.-% Partikelgehalt auf den Wert von 59 m abfällt. Tendenziell war also für beide Wegwerte bei zunehmendem Partikelgehalt eine Abnahme im Verschleißweg festzustellen, welcher jedoch aufgrund von Streuungen, wie sie insbesondere bei den Kompositen mit 10 Gew.-% aufgetreten sind, keine lineare Abhängigkeit aufwies.

Verglichen mit dem ungefüllten Polyurethan konnte von den Kompositen mit 5 und 10 Gew.-% Füllgrad ein Verschleißweg erzielt werden, welcher etwa 70 % des s_{II} -Weges des ungefüllten Polyurethans ausmachte.

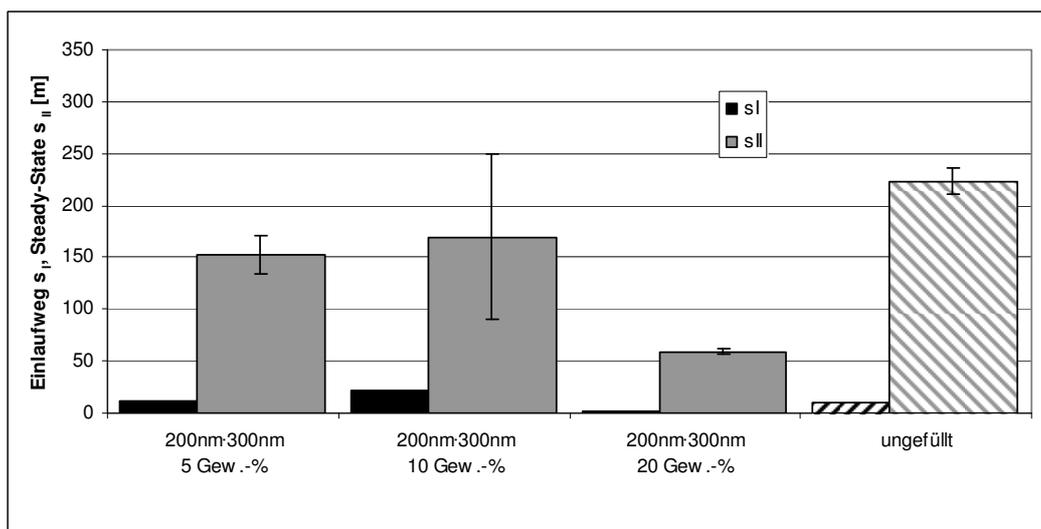


Bild 5.88: Verschleißwege für den Einlaufweg s_I und die erste stationäre Phase s_{II} der Goethit-Polyurethan-Komposite (Partikelgröße 200 nm·300 nm) und des ungefüllten Polyurethans.

Bild 5.89 zeigt die Verschleißwege der Komposite mit einer Partikelgröße von 100 nm·400 nm (E3). Daraus geht hervor, dass die Einlaufwege s_I keinen signifikanten Einfluss zum Partikelgehalt aufwiesen, da bei einer Erhöhung des Füllgrades von 5 auf 10 Gew.-% eine Zunahme des Einlaufweges von 29 auf 33 m gemessen wurde, bei einer weiteren Erhöhung des Füllgrades auf 20 Gew.-% der s_I -Wert aber wieder auf 27 m abnahm. Für den Verschleißweg der ersten stationären Phase, s_{II} , war mit zunehmendem Füllgrad eine Abnahme zu verzeichnen. Bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% betrug er 47 m und nahm bis 10 Gew.-% Partikelgehalt auf 36 m ab. Bei einem Partikelgehalt von 20 Gew.-% betrug der s_{II} -Wert 27 m.

Aus einem Vergleich von Bild 5.88 (Partikelgeometrie 200 nm·300 nm) und Bild 5.89 (Partikelgeometrie 100 nm·400 nm) war zu erkennen, dass sich das größere Aspektverhältnis der Teilchen in kürzeren Verschleißwegen niederschlug.

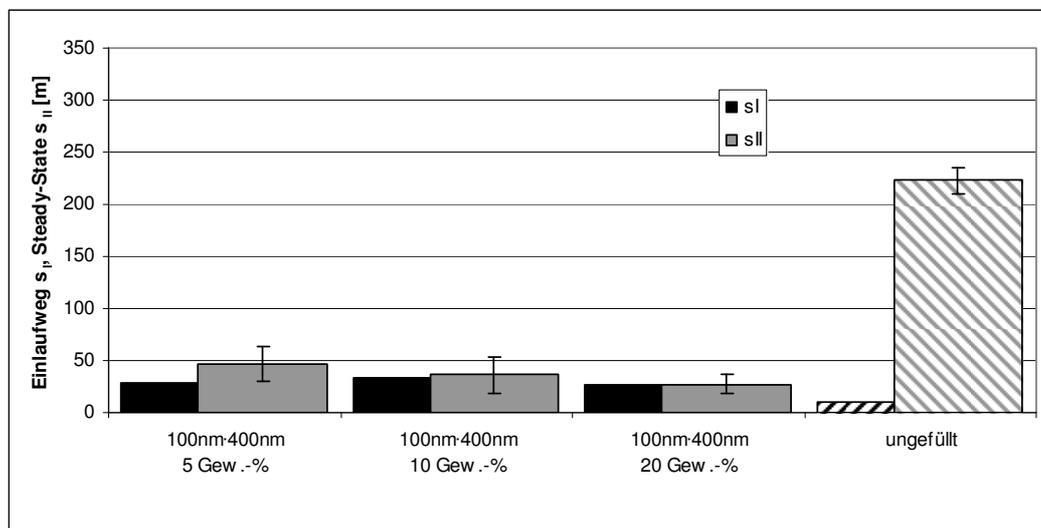


Bild 5.89: Verschleißwege für den Einlaufweg s_I und die erste stationäre Phase s_{II} der Goethit-Polyurethan-Komposite (Partikelgröße 100 nm·400 nm) und des ungefüllten Polyurethans.

Die an Hämatit-Polyurethan-Kompositen mit einer Partikelgröße von 100 nm·800 nm (E4) gemessenen Verschleißwege s_I und s_{II} sind in Bild 5.90 gezeigt. Es war dabei für den Einlaufweg s_I mit zunehmendem Füllgrad eine Abnahme im Verschleißweg zu beobachten. Für den Einlaufweg s_I war zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Füllgrad bei Werten von 43 m und 45 m noch keine signifikante Veränderung durch den Füllgradunterschied zu sehen. Bis 20 Gew.-% nahm er auf 13 m ab. Im Gegensatz zu den übrigen Kompositen wies die erste stationäre Phase durch eine Gleitfilmbildung mit zunehmendem Füllgrad eine Zunahme im Verschleißweg s_{II} auf. Dieses Verhalten korreliert mit dem Verhalten der Reibungskoeffizienten der Hämatit-Komposite, welche mit steigendem Füllgrad abnahmen. Da der Gleitfilm aber im Laufe des Versuchs durch Verschleißpartikel wieder zerstört wurde, kam es im Verschleißweg – wie im Reibungskoeffizienten – zu einer hohen Standardabweichung. Der Verschleißweg s_{II} betrug bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% 42 m und nahm bis zu einem Füllgrad von 20 Gew.-% auf 197 m zu. Damit konnte an den Hämatit-Kompositen eine Erhöhung des Verschleißweges um den Faktor 6,5 beobachtet werden.

Durch die Gleitfilmbildung wurden veränderte Reibverhältnisse geschaffen, welche den Vergleich mit dem ungefüllten Polyurethan erschweren, dessen Verschleißweg von 223 m auf dem Niveau des Hämatit-Komposits mit 20 Gew.-% lag. Ebenso wies auch die hohe Standardabweichung des Komposits auf ein instabileres Gleitverhalten hin als es bei dem ungefüllten Material der Fall war.

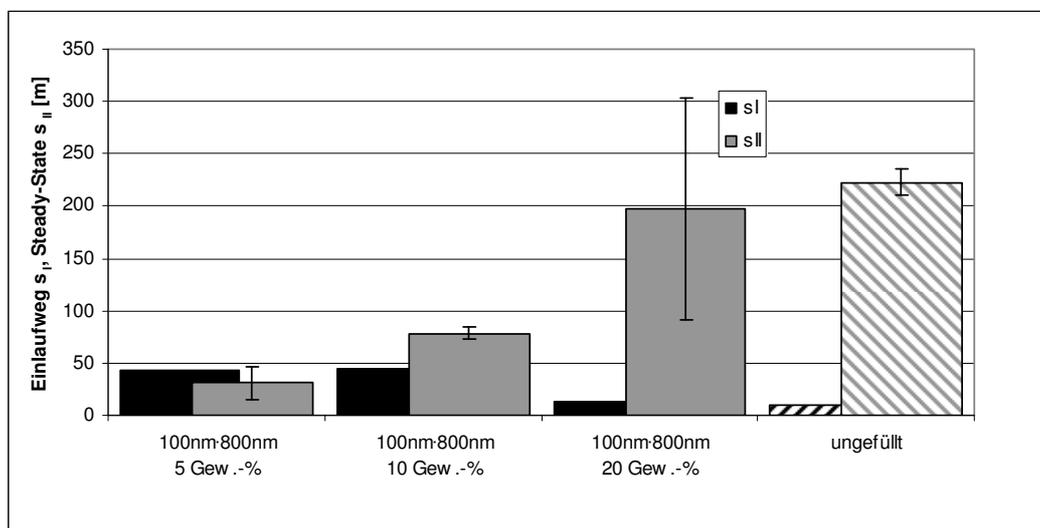


Bild 5.90 Verschleißwege für den Einlaufweg s_I , und die erste stationäre Phase s_{II} der Hämatit-Polyurethan-Komposite (Partikelgröße 100 nm·800 nm) und des ungefüllten Polyurethans.

Bild 5.91 zeigt eine Gegenüberstellung der Verschleißwege s_{II} über dem Füllgrad und über der Partikelart. Das ungefüllte Polyurethan ist durch die vier schraffierten Säulen dargestellt, um für jede Partikelart eine Zunahme des Partikelgehalts von 0 Gew.-% beginnend zeigen zu können.

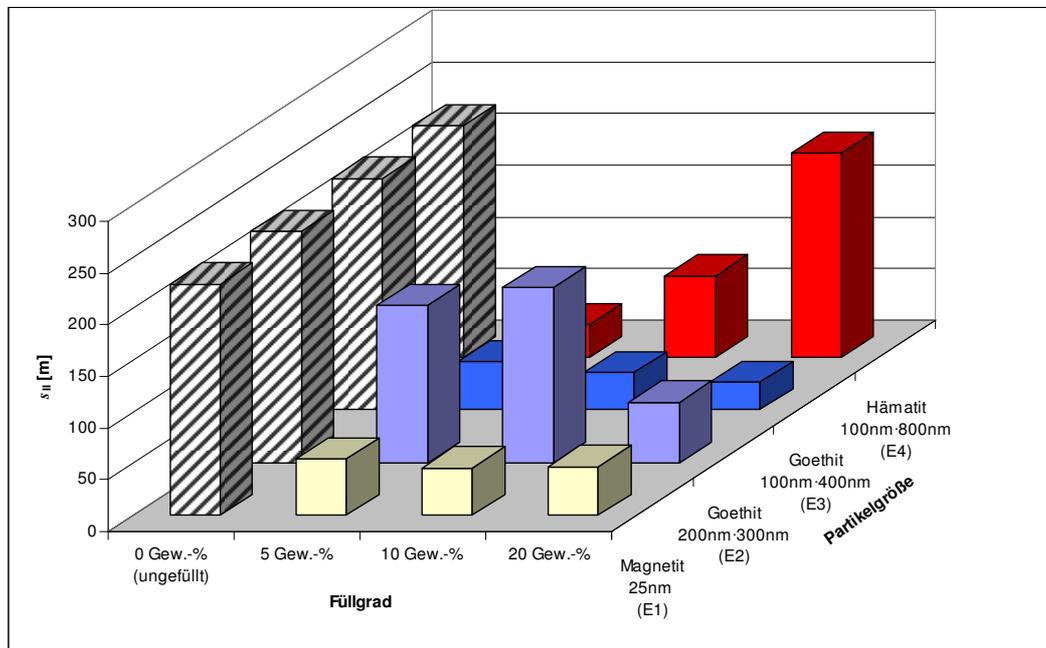


Bild 5.91: Gegenüberstellung der Verschleißwege s_{II} der ersten stationären Verschleißphase für alle untersuchten Eisenoxid-Polyurethan-Komposite und für das ungefüllte Polyurethan.

Es ist deutlich zu sehen, dass die untersuchten Partikelgrößen das Verschleißverhalten der Komposite sehr unterschiedlich beeinflussten. Für alle Komposite ließ sich feststellen, dass ihr Verschleißweg s_{II} gegenüber dem ungefüllten Polyurethan kleiner war. Nur das Komposit mit 20 Gew.-% Hämatit erlangte im Verschleißweg das Niveau des ungefüllten Polyurethans.

Liegen bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% die Verschleißwege für die Partikel E1, E3 und E4 etwa auf einem Niveau von ca. 50 m, so fällt der hohe Wert von ca. 150 m für die E2-Komposite auf. Dieser hohe Wert hielt sich auch noch bei einem Füllgrad von 10 Gew.-%, fiel aber bei 20 Gew.-% Partikelgehalt auf 67 m steil ab. Dagegen war bei den Kompositen mit den E3-Partikeln mit zunehmendem Füllgrad eine kontinuierliche Abnahme auf 25 m zu beobachten. Die Magnetit-Komposite wiesen eine Abnahme von 55 auf 47 m auf, welche jedoch nur geringen Füllgradeinfluss zeigte. Demgegenüber hoben sich die Komposite mit den Hämatit-Partikeln ab, bei denen mit einer Zunahme des Partikelgehaltes auch eine Zunahme im Verschleißweg festgestellt werden konnte, da sich bei einer Zunahme des Partikelgehaltes ein Gleitfilm zwischen Komposit und Verschleißkugel gebildet hatte, wodurch die Bildung von Verschleißpartikeln vermindert wurde.

Die Ergebnisse aus den Verschleißversuchen werden durch die rasterelektronischen Aufnahmen, Bild 5.92 bis Bild 5.96, bestätigt.

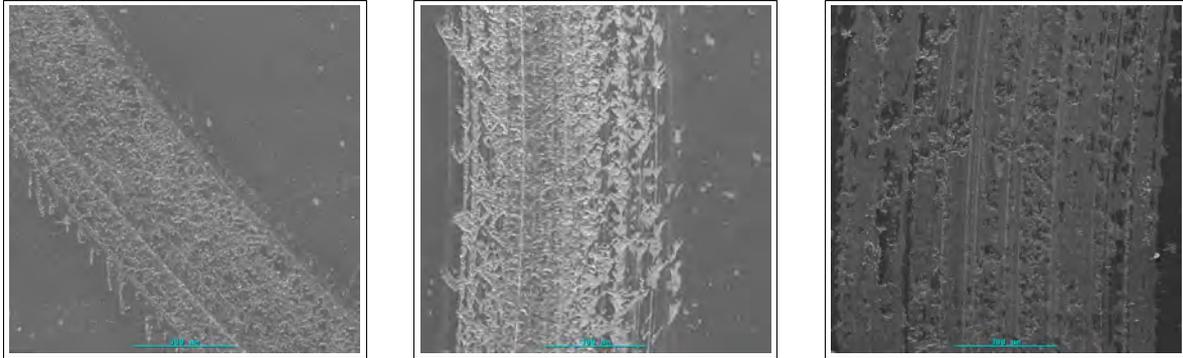


Bild 5.92: Verschleißspuren an drei Magnetit-Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 25 nm). Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 300 μm .

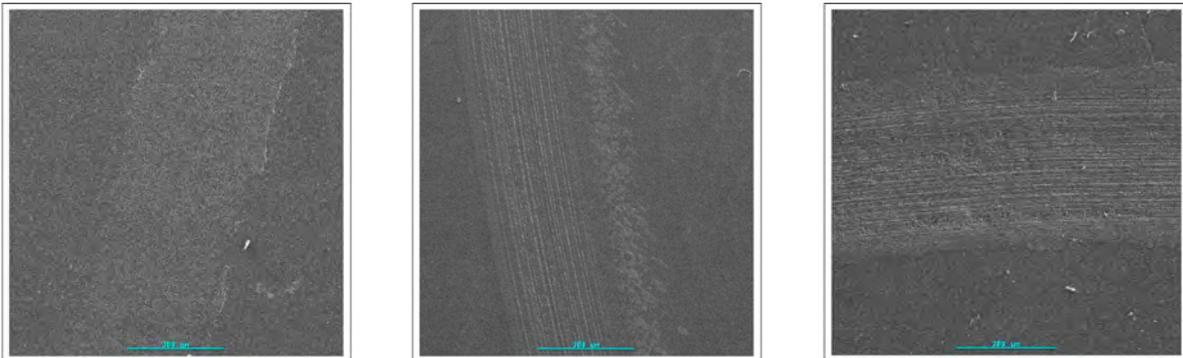


Bild 5.93: Verschleißspuren an drei Goethit-Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 200 nm·300 nm). Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 300 μm .

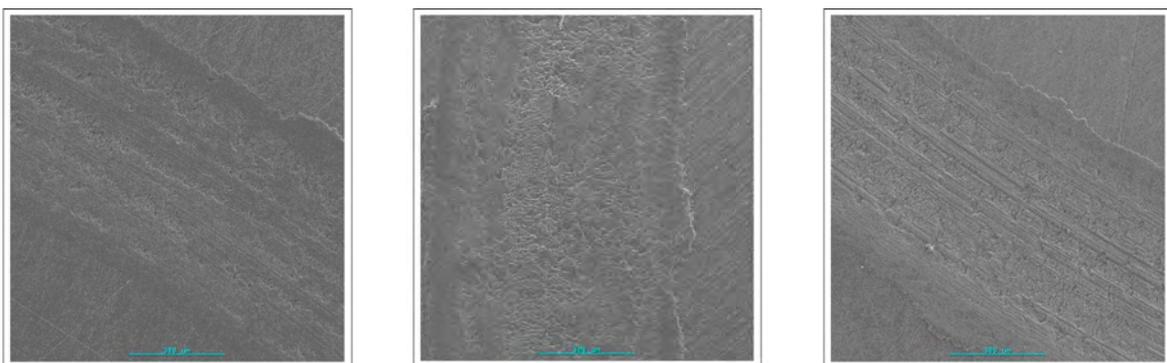


Bild 5.94: Verschleißspuren an drei Goethit-Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 100 nm·400 nm). Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 300 μm .

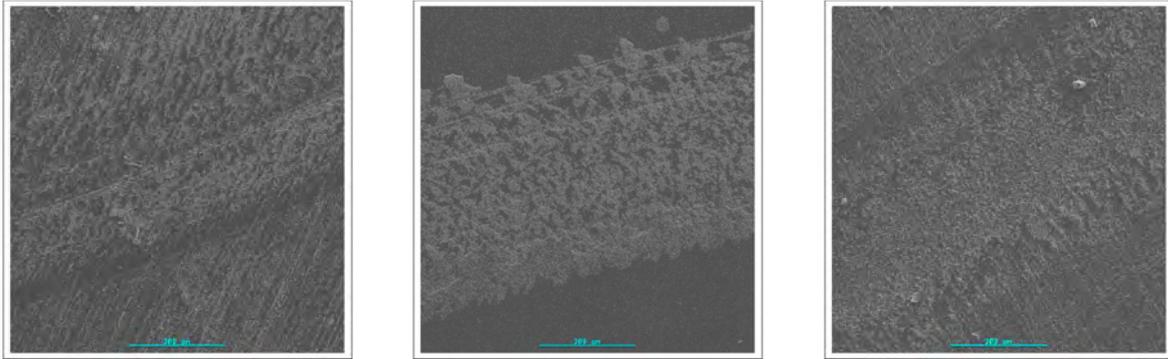


Bild 5.95: Verschleißspuren an drei Hämatit-Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 100 nm-800 nm). Die Partikelgehalte betragen: 5 Gew.-% (links), 10 Gew.-% (Mitte), 20 Gew.-% (rechts). Länge des Maßstabs: 300 μ m.

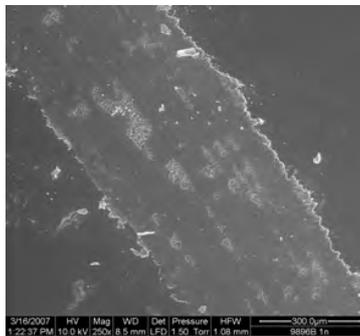


Bild 5.96: Verschleißspur des ungefüllten Polyurethansystems. Länge des Maßstabs: 300 μ m.

Zur Erläuterung der Verschleißspuren sind ihre Breiten in Bild 5.97 quantifizierend gegenübergestellt.

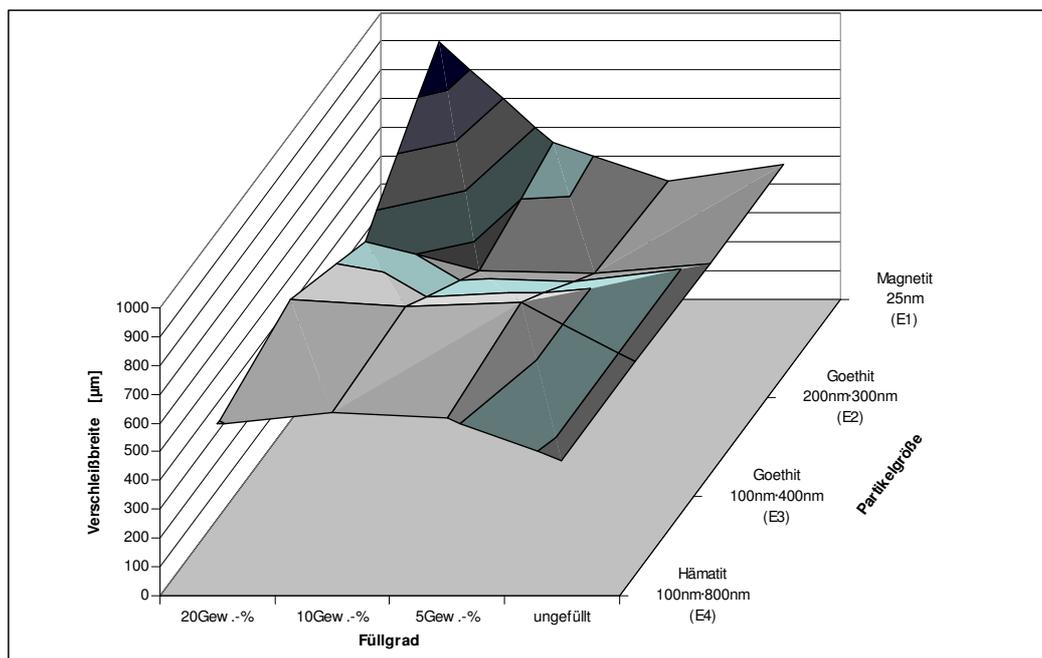


Bild 5.97: Gegenüberstellung der Verschleißbreiten der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite und des ungefüllten Polyurethans.

Mit zunehmendem Partikelgehalt war für die Komposite mit den Partikeln der Größe 25 nm (Magnetit) eine von 413 µm auf 895 µm zunehmende Verschleißbreite erkennbar. Somit trat bei den Magnetit-Kompositen mit zunehmendem Partikelgehalt eine Abnahme der Verschleißbeständigkeit auf.

Für die Komposite mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln nahm die Verschleißspur von 434 auf 546 µm leicht zu, was in Bild 5.93 aus der Zunahme der Rauheit zwischen den Kompositen mit 5 und 20 Gew.-% Füllgrad erkennbar war. Diese Zunahme entsprach der Abnahme des Verschleißweges s_{II} .

Die Verschleißspuren der Komposite mit den 100 nm·400 nm großen Goethit-Partikeln zeigten neben dem Magnetit-Komposit mit 5 Gew.-% Partikelgehalt die höchste Schädigung unter den Eisenoxid-Kompositen. Ihre Breiten betragen bei steigendem Füllgrad 676 bis 687 µm. Durch die zweidimensionale Darstellung ist aus Bild 5.94 kein Einfluss des Partikelgehalts zwischen 5 und 20 Gew.-% auf den Schädigungsgrad in der Verschleißspur erkennbar. Dadurch tritt die bei dem Komposit mit einem Füllgrad von 10 Gew.-% gegenüber den Kompositen mit 5 und 20 Gew.-% Füllgrad geringere Verschleißtiefe im Bild 5.94 nicht hervor, welche hier einen geringeren Verschleißkoeffizienten bewirkt hat. Der Tiefenunterschied war jedoch mittels einer profilometrischen Messung feststellbar. Gegenüber den Goethit-Kompositen mit der Partikelgröße von 200 nm·300 nm nahm die Verschleißtiefe weiter zu, was den Einfluß der Partikelgröße an der Abriebsbildung unterstützte.

Die Komposite mit den 100 nm·800 nm großen Partikeln (Hämatit) in Bild 5.95 wiesen den geringsten Abrieb auf, welcher mit zunehmendem Partikelgehalt abnahm. Dies steht im Einklang mit dem zunehmenden Verschleißweg s_{II} bei einer Erhöhung des Füllgrades. Anders als bei den oben beschriebenen Magnetit- und Goethit-Kompositen kam es hier nicht zu einer weiteren Zunahme der Verschleißtiefe, sondern zu einer Abnahme. Wie bereits erläutert, kam es bei den Hämatit-Kompositen während des Versuchs zu einer Gleitfilmbildung, wodurch die Bildung von Abriebspartikeln in der Verschleißspur vermindert wurde. Dies führte zu einer geringen Verschleißtiefe und damit zu einem niedrigen Verschleiß.

Bild 5.96 zeigt die Verschleißspur des ungefüllten Polyurethans. Ihre Breite lag mit 469 μm in dem Bereich der Magnetit-Komposite und der Goethit-Komposite mit 200 nm·300 nm großen Partikeln, jeweils bei 5 und 10 Gew.-% Partikelgehalt, was mit den Verschleißkoeffizienten aus Bild 5.98 übereinstimmt.

In Bild 5.98 sind die Verschleißkoeffizienten für die Eisenoxid-Polyurethan-Komposite sowie für das ungefüllte Polyurethan zusammengestellt.

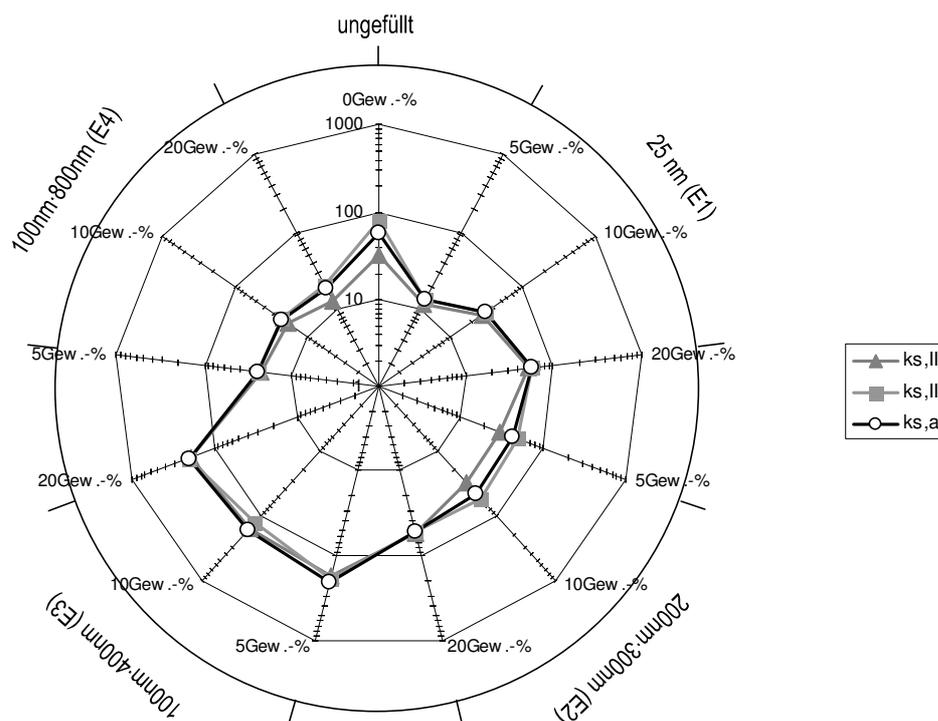


Bild 5.98: Logarithmische Darstellung der Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$, $k_{s,III}$ und $k_{s,a}$ der untersuchten Systeme (radial) über der Partikelgröße auf dem äußeren Kreis und dem Partikelgehalt von 5, 10 und 20 Gew.% am Polygon.

Aus Bild 5.98 geht hervor, dass für die Magnetit-Komposite (E1) der Verschleißkoeffizient mit zunehmendem Füllgrad zunahm. Dieser Zusammenhang war auch für die Goethit-Komposite mit den 200 nm·300 nm großen Partikeln (E2) zu beobachten, allerdings nicht so stark ausgeprägt wie bei den E1-Kompositen. Für die Goethit-Komposite mit der Partikelgröße von 100 nm·400 nm (E3) wurden unter allen Eisenoxiden die höchsten Verschleißkoeffizienten

bestimmt. Diese besaßen Werte zwischen 171 und $189 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$. Für die Hämatit-Komposite (E4) geht aus Bild 5.98 ein mit zunehmendem Füllgrad abnehmender Verschleißkoeffizient $k_{s,II}$ hervor.

Für die Goethit- und Hämatit-Komposite stehen diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit der Erwartung eines gegenläufigen Verhaltens von Verschleißkoeffizient und Verschleißweg aus Bild 5.91. Für die Magnetit-Komposite war diese Gegenläufigkeit nicht so klar zu erkennen, da eine Erhöhung des Füllgrades zu keiner signifikanten Veränderung im Verschleißweg führte. Demgegenüber trat bei den Magnetit-Kompositen mit steigendem Füllgrad eine deutliche Zunahme in der Verschleißbreite auf, wodurch es zu einer Zunahme des Verschleißvolumens gekommen ist, die Einfluss auf den Verschleißkoeffizienten hatte.

Der Verschleißkoeffizient $k_{s,III}$ zeigte nicht bei allen Kompositen eine Zunahme mit zunehmendem Partikelgehalt, was insbesondere bei den Kompositen mit den Partikeln E3 und E4 deutlich wurde. Für die genannten Goethit-Komposite war ein mit dem Koeffizienten $k_{s,II}$ korrelierender Verlauf sichtbar, welcher ebenfalls bei dem Komposit mit dem Füllgrad von 10 Gew.-% ein Minimum aufwies. Dagegen war bei den Hämatit-Kompositen zu beobachten, dass der Verschleißkoeffizient $k_{s,II}$ mit steigendem Füllgrad zunahm, wogegen der Koeffizient $k_{s,III}$ der zweiten stationären Verschleißphase ein konstantes bis leicht zunehmendes Verhalten zeigte.

Der Verlauf des Verschleißkoeffizienten $k_{s,III}$ spiegelt sich in Bild 5.98 in dem angenäherten Verschleißkoeffizient $k_{s,a}$ wider, in welchem die beiden Koeffizienten $k_{s,II}$ und $k_{s,III}$ auf ihre jeweiligen Verschleißwege s_{II} und s_{III} gewichtet wurden. Durch einen relativ hohen Anteil der zweiten stationären Phase s_{III} am Gesamtverschleißweg überwog daher der Einfluss von $k_{s,III}$ gegenüber $k_{s,II}$.

Während des Gleitverschleißversuchs erfuhr die Probe durch die Reibkraft eine Schubbeanspruchung durch die Verschleißkugel. Diese Schubbeanspruchung verursachte eine Schubverformung in den oberflächennahen Bereichen der Probe. Um nun einer solchen Belastung widerstehen zu können, mußte das Material in der Lage sein, die eingebrachte Dehnungsenergie aufnehmen zu können, wobei die plastischen Verformungsanteile möglichst gering sein sollten. Dies bedeutete, dass die dabei auftretenden Kräfte innerhalb des polymeren Netzwerkes, welche durch die Wechselwirkungskräfte des Oberflächenmodifikators mit der Polyurethanmatrix aufgenommen werden mußten, die Bindungskräfte nicht überschreiten durften. Daher war eine möglichst hohe Anzahl von Partikelanbindungen nötig. Um nun die Ergebnisse zum Verschleißverhalten, welche nicht allein durch Partikelgröße und Partikelgehalt erklärbar waren, verstehen zu können, sind die Dispergierzustände zu betrachten. Danach ließ sich für die Komposite mit den Goethit-Partikeln E2 die geringste Agglomerationsneigung feststellen, wodurch eine große Angriffsfläche zur Anbindung des Oberflächenmodi-

fiktors an die Partikel geschaffen wurde. Dagegen zeigten die übrigen Komposite eine höhere Agglomerationsneigung, welche zu einer verringerten Partikeloberfläche führte, an der der Oberflächenmodifikator angreifen konnte. Aus dem guten Dispergierzustand erklärt sich daher das gute Verschleißverhalten mit den langen Verschleißwegen s_{II} (Bild 5.91) und niedrigen Verschleißbreiten (Bild 5.97) der Komposite mit den 200 nm-300 nm großen Goethit-Partikeln, da sich hier stärkere Wechselwirkungen zwischen Oberflächenmodifikator und Polyurethanmatrix ausbilden konnten als bei den übrigen Partikelgrößen. Zwischen den Kompositen mit den 100 nm-400 nm großen Goethit-Partikeln und den Kompositen mit den 25 nm großen Partikeln wiesen die Magnetit-Komposite das bessere Verschleißverhalten auf, da diese Partikel eine größere spezifische Oberfläche besaßen.

Trotz der kurzen Verschleißwege s_{II} der Magnetit-Komposite wurde für diese Komposite bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% ein niedrigerer Verschleißkoeffizient ermittelt als für die Goethit-Komposite. Hier wiesen die kleinen Partikel mit ihrer großen spezifischen Oberfläche auf eine hohe Verstärkung und eine hohe Festigkeit hin, welche jedoch gegen die eingetragene Schubverformung nur über einen kurzen Verschleißweg standhalten konnte, bis die Oberfläche aufbrach. Viele der sich bildenden Verschleißpartikel wurden von der Verschleißkugel in die narbige Oberschichtenstruktur eingewalzt, wodurch es zu einer Zunahme der Reibkraftreaktionen kam, der Verschleißkoeffizient selber aber nicht zunahm. Für die Füllgrade von 5 und 10 Gew.-% lagen die Magnetit-Komposite in ihrem Verschleißkoeffizienten auf gleichem Niveau wie die Goethit-Komposite mit den 200 nm-300 nm großen Partikeln mit 5 und 10 Gew.-% Füllgrad. Durch eine niedrigere Agglomerationsneigung der Goethit-Komposite konnten jedoch sehr viel längere Verschleißwege erreicht werden. Betrachtet man weiterhin die Goethit-Komposite mit den 100 nm-400 nm großen Partikeln, so stellt man aufgrund eines schlechten Dispergierzustandes bei allen Füllgraden hohe Verschleißkoeffizienten fest, da durch die damit verbundene geringere spezifische Partikeloberfläche eine verringerte Anzahl an Oberflächenmodifikatormolekülen anbinden ließ, wodurch auch die Wechselwirkungskräfte der Oberflächenmodifikatormoleküle mit der Polyurethanmatrix abnahmen. Ähnlich wie bei den Magnetit-Kompositen besaßen die Hämatit-Komposite mit 5 Gew.-% Füllgrad niedrige Verschleißwege. Bei dem Übergang in die zweite stationäre Verschleißphase waren die entstehenden Verschleißpartikel hier in der Lage, durch ein Ausfüllen der narbigen Verschleißspur den Reibungskoeffizienten zu senken. Dadurch nahmen die Reibkraftreaktionen ab, wodurch der Verschleißkoeffizient abnahm. Daher war der Gleitfilm verantwortlich für die niedrigen Verschleißwerte, da durch die großen Partikel bzw. durch die kleine spezifische Partikeloberfläche nur geringe Wechselwirkungskräfte zwischen Oberflächenmodifikatormolekülen und Polyurethanmatrix übertragen werden konnten, d.h. dass die Schubverformungen der Probe im wesentlichen durch das Polyurethan aufgenommen worden sind. Da bei den Häma-

tit-Kompositen der Gleitfilm jedoch instabil war, führte dies zu hohen Streuungen in den Messwerten.

5.5.5 Linienförmiger Verschleiß mit vorhergehendem Run-in

Aus dem Stand der Technik ging hervor, dass die Run-in-Phase eine wichtige Rolle auf das Verschleißverhalten spielt. Daher war es nun von Interesse, welcher Einfluss auf das Verschleißverhalten sich durch ein vorhergehendes Run-in unter niedriger Normallast F_n beobachten ließe. Da ein Run-in durch Brechen der Rauheitsspitzen der Probenoberfläche eine Einebnung der Gleitspur schafft, wurde durch ein Run-in ein verbessertes Verschleißverhalten erwartet, welches sich in einem niedrigeren Verschleißkoeffizienten widerspiegeln sollte.

Es wurden daher an den Eisenoxid-Proben Versuche mit vorhergehendem Run-in unter niedriger Last durchgeführt. Als Prüfparameter des Run-in wurden wie für die ZrO_2 -Nanokomposite in Kap.5.2.5 (S.74) eine Normallast von 1 N und ein Einlaufweg von 1000 Zyklen gewählt.

Die Run-in-Phase war durch starke Reibkraftreaktionen geprägt, welche sich in oszillatorischen Signalen äußerten, die aus einer Einebnung der Rauheitsspitzen der Oberfläche herrührten. Nach dem Run-in begann der Versuch mit einer Anstiegsphase des Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ (Index R = mit vorhergehendem Run-in) von typischerweise 0,5 auf ca. 0,6 - 0,7. Anschließend an diese Phase waren zunehmende Reibkraftreaktionen zu beobachten, wodurch eine Phase des erhöhten Verschleißes eingeleitet wurde.

Die Magnetit-Komposite (Partikelqualität E1, Bild 5.99) zeigten durch ihre eng zusammenliegenden Reibungskoeffizienten einen Verlauf, welcher Werte von $\mu_{II,R} = 0,58$ bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% über 0,62 bei 10 Gew.-% nach wiederum 0,58 bei 20 Gew.-% annahm. Dieser Verlauf ließ dabei nur einen geringen Füllstoffeinfluss erkennen, da Mittelwert und Standardabweichungen der Komposite mit 10 und 20 Gew.-% Füllgrad innerhalb der Standardabweichung des Komposits mit einem Füllgrad von 5 Gew.-% lagen. Der Reibungskoeffizient des ungefüllten Polyurethans besaß mit $\mu_{II,R} = 0,44$ einen niedrigeren Reibungskoeffizienten als die Magnetit-Komposite.

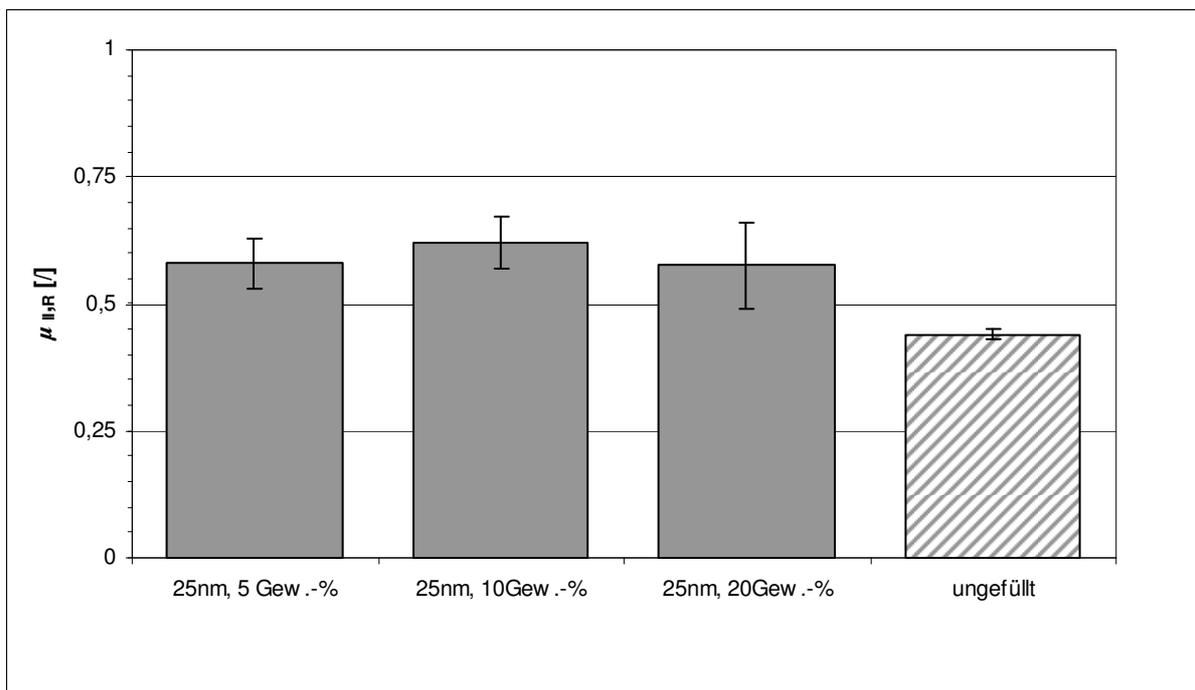


Bild 5.99: Reibungskoeffizienten der Magnetit-Komposite (Partikelgröße 25 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach 1000 Zyklen vorhergehendem Run-in.

Die Goethit-Komposite mit der Partikelgröße von 200 nm·300 nm (Partikelqualität E2, Bild 5.100) besaßen bei den Füllgraden von 5 und 10 Gew.-% einen Reibungskoeffizienten von jeweils $\mu_{II,R} = 0,64$. Bei einer Erhöhung des Füllgrades auf 20 Gew.-% war eine geringe Abnahme auf $\mu_{II,R} = 0,61$ zu beobachten. Damit wiesen diese Komposite höhere Reibungskoeffizienten als das ungefüllte Polyurethan ($\mu_{II,R} = 0,44$) auf. Ebenso waren die Reibungskoeffizienten der Goethit-Komposite höher als die Werte der in Bild 5.99 gezeigten Magnetit-Komposite.

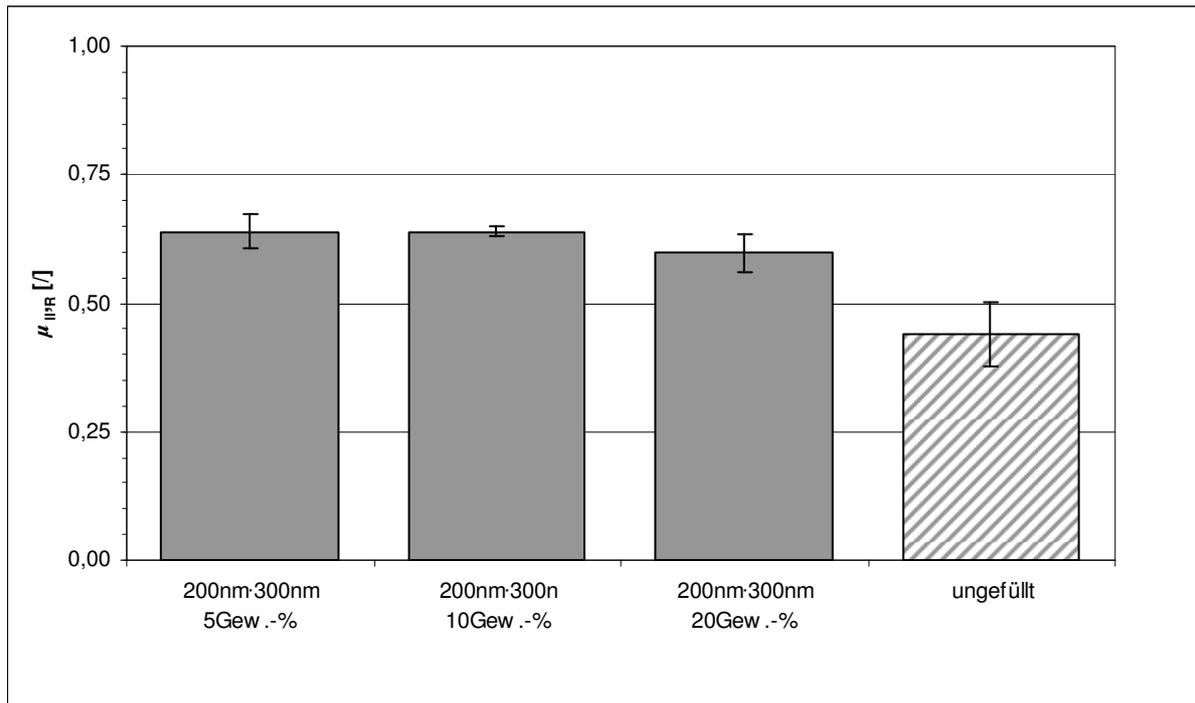


Bild 5.100: Reibungskoeffizienten der Goethit-Komposite (Partikelgröße 200 nm·300 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach 1000 Zyklen vorübergehendem Run-in.

Wurden dagegen Goethit-Partikel der Größe von 100 nm·400 nm verwendet (Partikelqualität E3, Bild 5.101), so war mit zunehmendem Füllgrad eine Zunahme des Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ von 0,46 auf 0,54 festzustellen. Gegenüber den Kompositen mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln (Bild 5.100) sowie der Komposite mit den Magnetit-Partikeln (Bild 5.99) war hier eine signifikante Änderung des Reibungskoeffizienten zu beobachten. Darüber hinaus war festzustellen, dass das Niveau der Reibungskoeffizienten der E3-Komposite niedriger lag als das der in Bild 5.99 und Bild 5.100 gezeigten Komposite. Der Reibungskoeffizient des Komposits mit 5 Gew.-% in Bild 5.101 entsprach dem des ungefüllten Polyurethans.

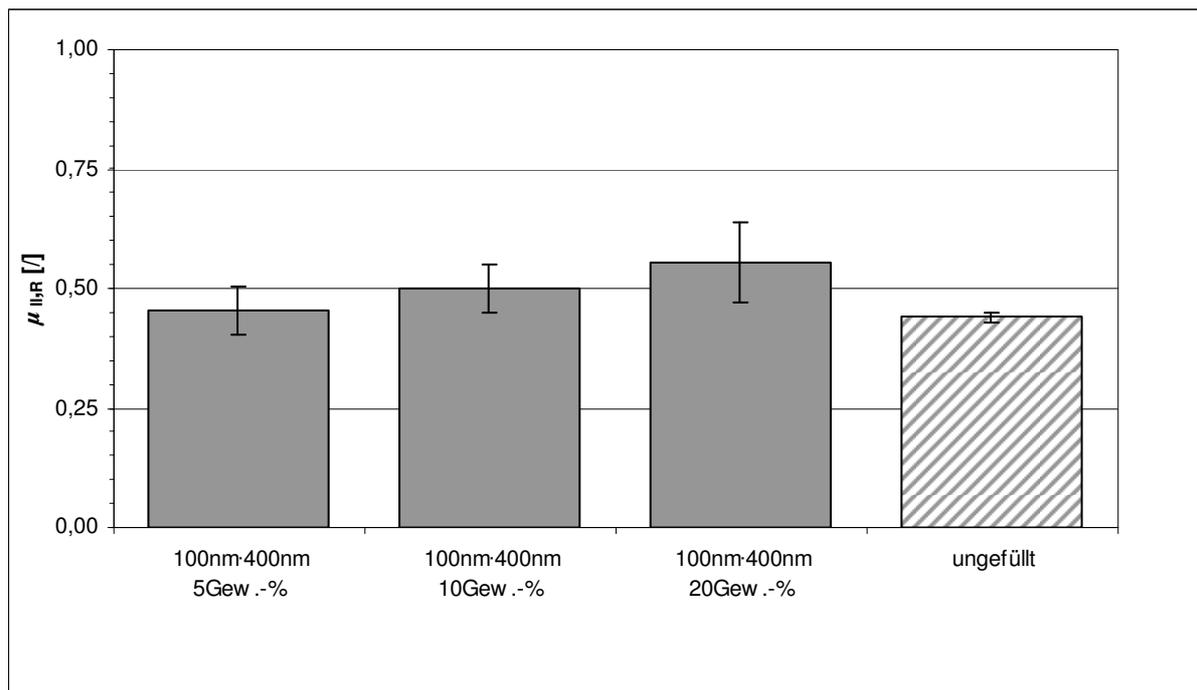


Bild 5.101: Gemittelte Reibungskoeffizienten der Goethit-Komposite (Partikelgröße 100 nm·400 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach 1000 Zyklen vorhergehendem Run-in.

Bei den Hämatit-Kompositen mit der Partikelgröße 100 nm·800 nm (Bild 5.102) war mit zunehmendem Füllgrad eine Abnahme im Reibungskoeffizienten von $\mu_{II,R} = 0,56$ auf 0,45 zu beobachten. Diese Abnahme, welche bei den übrigen Kompositen nicht beobachtet wurde, war darin begründet, dass sich während des Versuches - wie in den Versuchen an den Hämatit-Kompositen ohne Run-in - ein Gleitfilm gebildet hatte, welcher mit steigendem Füllgrad zu einer Absenkung des Reibungskoeffizienten geführt hatte. Das Hämatit-Komposit mit 20 Gew.-% und das ungefüllte Polyurethan besaßen übereinstimmende Reibungskoeffizienten.

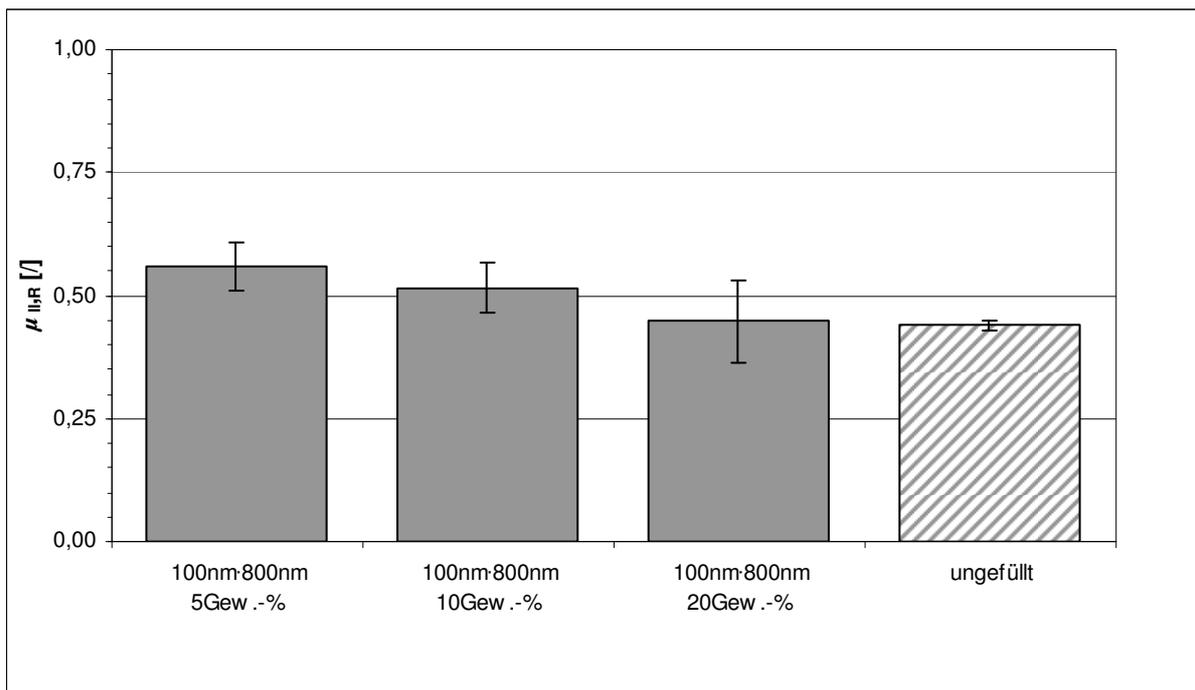


Bild 5.102: Gemittelte Reibungskoeffizienten der Hämatit-Komposite (Partikelgröße 100 nm·800 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach 1000 Zyklen vorhergehendem Run-in.

Bild 5.103 zeigt in Abhängigkeit vom Füllgrad und der Partikelgröße eine Gegenüberstellung der Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$. Daraus ist ersichtlich, dass der Reibungskoeffizient nur für die Komposite mit den 100 nm·400 nm großen Partikeln bei zunehmendem Füllgrad einen zunehmenden Verlauf zeigte. Für alle anderen Partikelgrößen war entweder ein sehr geringer Füllgradeinfluss (Magnetit, Goethit, 200 nm ·300 nm) oder ein abnehmender Verlauf des Reibungskoeffizienten festzustellen (Hämatit, 100 nm·800 nm). Im Vergleich mit den Reibungskoeffizienten μ_{II} ohne vorhergehendes Run-in (Bild 5.85, S.162) besaßen die Reibungskoeffizienten aus den Versuchen mit Run-in ein höheres Niveau. Für die Magnetit-Komposite war dabei eine ähnliche Unempfindlichkeit auf den Füllgrad zu beobachten, ebenso wie für die Goethit-Partikel mit den 200 nm·300 nm großen Partikeln. Allerdings führte ein vorhergehendes Run-in zu einem „glatteren“ Verlauf, d.h. zu niedrigeren Standardabweichungen als in den Versuchen ohne Run-in. Weiterhin konnte man für die Goethit-Komposite mit den 100 nm·400 nm großen Partikeln sehen, dass durch das Run-in das Material sensibler auf den Füllgradeinfluss reagierte, da ein zunehmender Verlauf zu beobachten war, wogegen in den Versuchen ohne Run-in ein gleich bleibendes Niveau beobachtet wurde. Ebenso war dieser Einfluss des Run-in bei den Hämatit-Kompositen zu erkennen, welche gegenüber den Werten aus den Versuchen ohne Run-in nun eine stärkere Abnahme zeigten. Verglichen mit den Reibungskoeffizienten des ungefüllten Polyurethans aus den Versuchen ohne Run-in war durch das Run-in eine deutliche Zunahme des Reibungskoeffizienten von 0,15 auf 0,44 festzustellen.

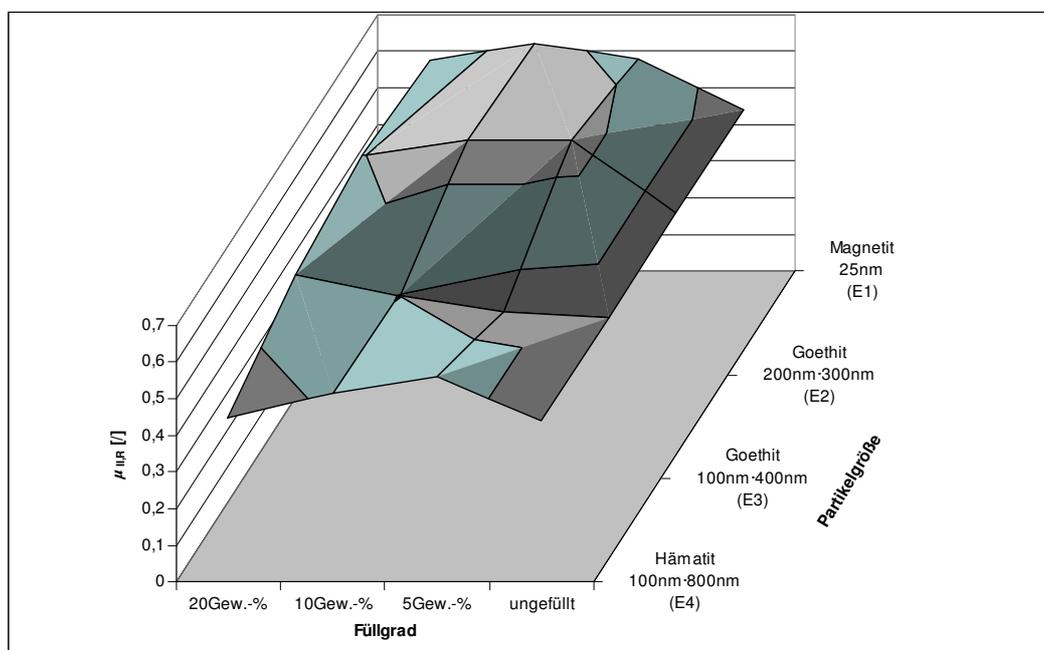


Bild 5.103: Gegenüberstellung der Reibungskoeffizienten $\mu_{II,R}$ für alle Eisenoxid-Polyurethan-Komposite und für das ungefüllte Polyurethan.

Bild 5.104 zeigt die Verschleißwege $s_{II,R}$ der Magnetit-Komposite und des ungefüllten Polyurethans nach vorhergehenden 1000 Zyklen Run-in. Es ist zu erkennen, dass sich bei einem Füllgrad von 5 bis 10 Gew.-% die Verschleißweglänge von rund 82 m nicht änderte, bei einem Füllgrad von 20 Gew.-% ist dagegen eine Abnahme auf 56 m zu beobachten war. Der Verschleißweg $s_{II,R}$ der ungefüllten Probe betrug 181 m, welche damit einen höheren Wert aufwies als die Magnetit-Komposite.

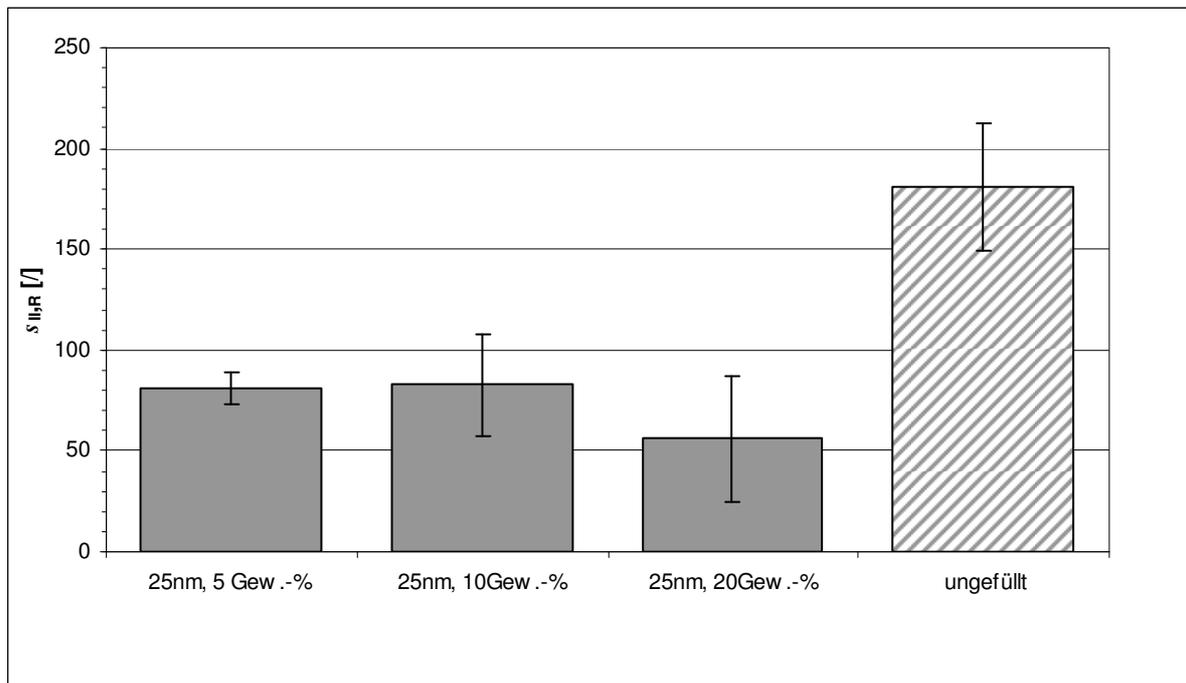


Bild 5.104: Verschleißwege $s_{II,R}$ der Magnetit-Komposite (Partikelgröße 25 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach 1000 Zyklen vorhergehendem Run-in.

In Bild 5.105 sind die Verschleißwege $s_{II,R}$ der Goethit-Komposite E2 (Partikelgröße 200 nm·300 nm) und des ungefüllten Polyurethans zu sehen. Deutlich wird eine klare Füllgradabhängigkeit, bei der der Verschleißweg mit steigendem Füllgrad von 159 m auf 70 m abnahm. Im Vergleich mit Bild 5.104 der Magnetit-Komposite wurden mit den Goethit-Kompositen höhere Verschleißwege festgestellt. Das Komposit mit einem Füllgrad von 5 Gew.-% kam mit einem Verschleißweg von 159 m nahe dem Niveau des ungefüllten Polyurethans, deren Wert 181 m betrug.

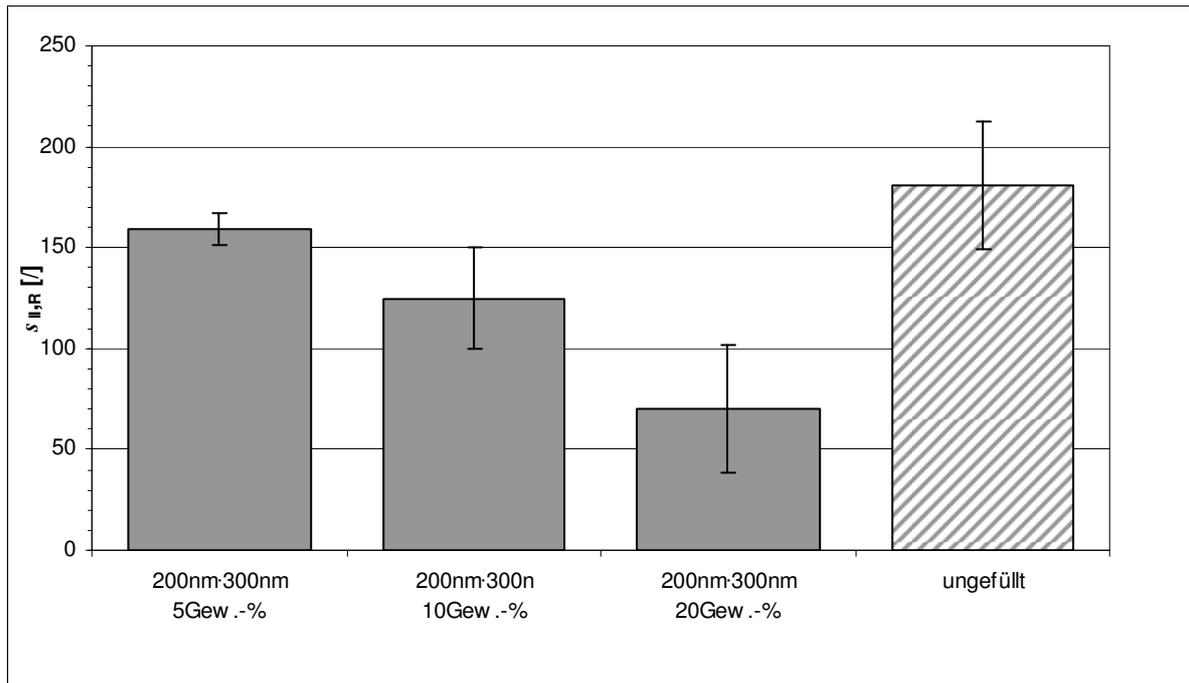


Bild 5.105: Verschleißwege $s_{II,R}$ der Goethit-Komposite (Partikelgröße 200 nm·300 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach 1000 Zyklen vorhergehendem Run-in.

Die Verschleißwege der Komposite mit den Goethit-Partikeln E3 (Partikelgröße 100 nm·400 nm) sind zusammen mit dem ungefüllten Polyurethan in Bild 5.106 zu sehen. Dabei zeigten die Verschleißwege der Komposite bei einem von 5 bis 10 Gew.-% steigendem Füllgrad eine Abnahme im Verschleißweg von 85 auf 38 m. Dieses Niveau zeigte bei weiterer Füllstofferhöhung auf 20 Gew.-% keine weitere Veränderung mehr. Die Verschleißwege fielen kleiner aus als für das ungefüllte Polyurethan (181 m), aber auch niedriger als für die Goethit-Komposite mit der Partikelgröße von 200 nm·300 nm (E2) und als bei den Magnetit-Kompositen (E1).

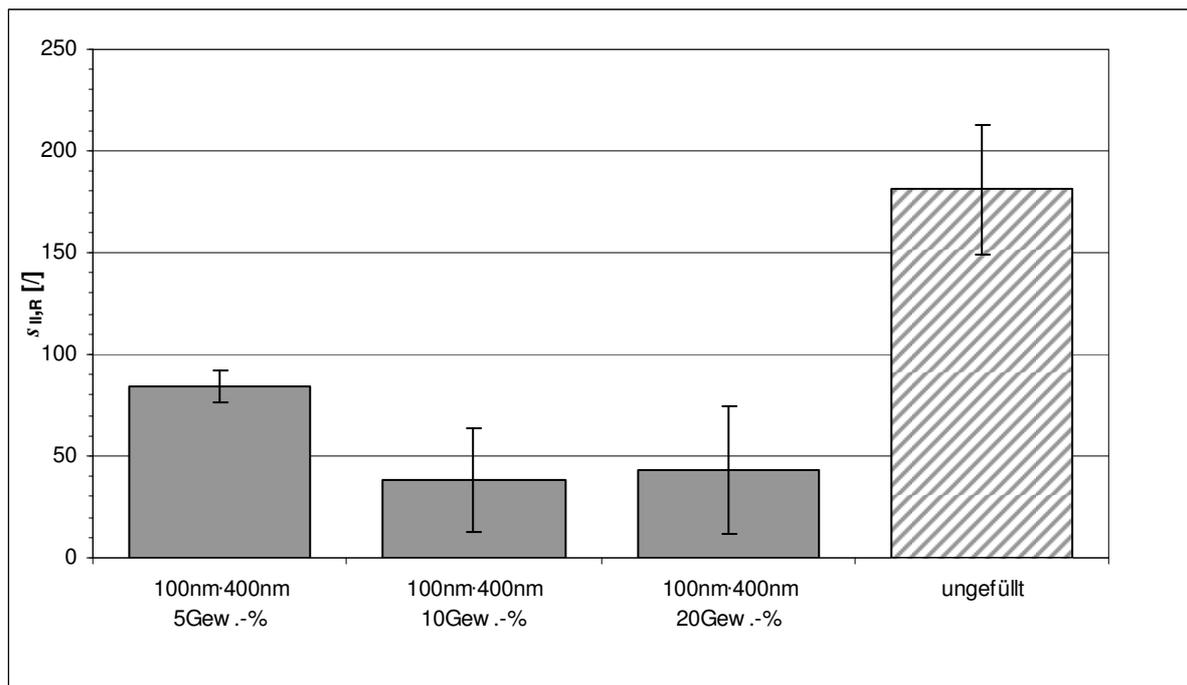


Bild 5.106: Verschleißwege $s_{II,R}$ der Goethit-Komposite (Partikelgröße 100 nm·400 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach 1000 Zyklen vorhergehendem Run-in.

Gegenüber dem Verhalten des Verschleißweges $s_{II,R}$ der Magnetit- und Goethit-Komposite (Bild 5.104 bis Bild 5.106) zeigt Bild 5.107 für die Hämatit-Komposite (Partikelgröße 100 nm·800 nm) einen hiervon unterschiedlichen Verlauf. Auf der einen Seite war zu sehen, dass mit steigendem Füllgrad der Verschleißweg $s_{II,R}$ von 104 m bei 5 Gew.-% auf 231 m bei 20 Gew.-% Füllgrad zunahm. Der ansteigende Verlauf des Verschleißweges war durch die Bildung eines Gleitfilmes zwischen Komposit und Verschleißkugel zurückzuführen, welcher verschleißmindernd wirkte und somit längere Verschleißwege ermöglichte. Der bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% ermittelte $s_{II,R}$ -Weg von 96 m war aufgrund der Überdeckungen der Standardabweichungen der Werte für 5 und 10 Gew.-% nicht als signifikante Veränderung zu werten. Auf der anderen Seite war in Bild 5.107 zu sehen, dass durch die Verwendung von 20 Gew.-% an Hämatit-Partikeln ein längerer Verschleißweg erreicht werden konnte als mit dem ungefüllten Polyurethan.

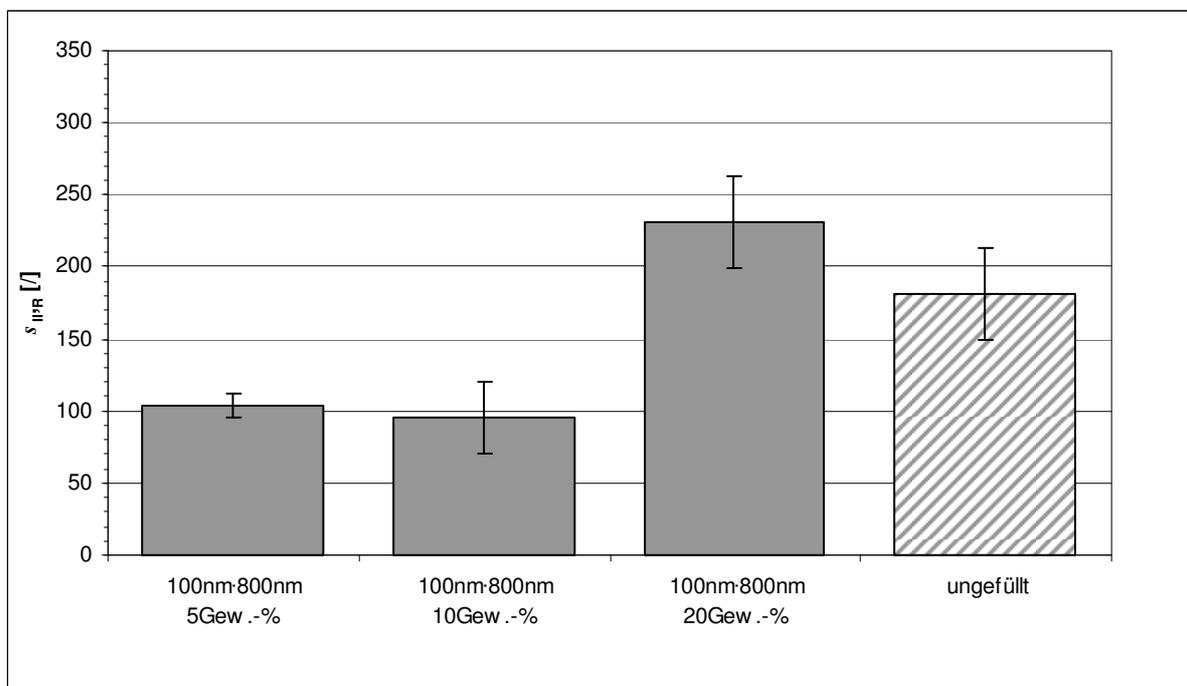


Bild 5.107: Verschleißwege s_{II} der Hämatit-Komposite (Partikelgröße 100 nm·800 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach 1000 Zyklen vorhergehendem Run-in.

In Bild 5.108 sind die Verschleißwege $s_{II,R}$ aus den Gleitverschleißversuchen mit vorhergehendem Run-in für alle Eisenoxid-Polyurethan-Komposite und das ungefüllte Polyurethan zusammengestellt. Im Vergleich mit Bild 5.91 (S.168) ist zu sehen, dass durch das Run-in für alle Komposite längere Verschleißwege erzielt werden konnten. Dabei war für die Magnetit-Komposite festzustellen, dass ihr Reibungskoeffizient durch das Run-in empfindlicher auf den Füllgradeinfluss reagierte als in den Versuchen ohne vorhergehendes Run-in. Die Goethit-Komposite mit den 200 nm·300 nm großen Partikeln zeigten durch das Run-in einen stetigeren Verlauf in der Abnahme des Reibungskoeffizienten als ohne Run-in, da die Standardabweichungen hier kleiner wurden. Die Goethit-Komposite mit den 100 nm·400 nm großen Partikeln zeigten bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% durch das Run-in eine Erhöhung des Verschleißweges, bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% wurde jedoch gleiches Niveau erreicht wie in den Versuchen ohne Run-in. Bei einer weiteren Erhöhung des Füllgrades auf 20 Gew.-% wurde dieses Niveau beibehalten. Die Komposite mit den 100 nm·800 nm großen Partikeln zeigten durch die Bildung eines Gleitfilmes einen Zuwachs im Verschleißweg $s_{II,R}$. Bei 5 und 10 Gew.-% wurden gleiche Weglängen erreicht, dagegen kam es bei einem Füllgrad von 20 Gew.-% zu einem signifikanten Anstieg im Verschleißweg, welcher auch höher als der des ungefüllten Polyurethans lag. Gegenüber den Verbesserungen im Verschleißweg bei den Kompositen wurde bei dem ungefüllten Polyurethan eine Abnahme im Verschleißweg gegenüber den Versuchen ohne Run-in beobachtet.

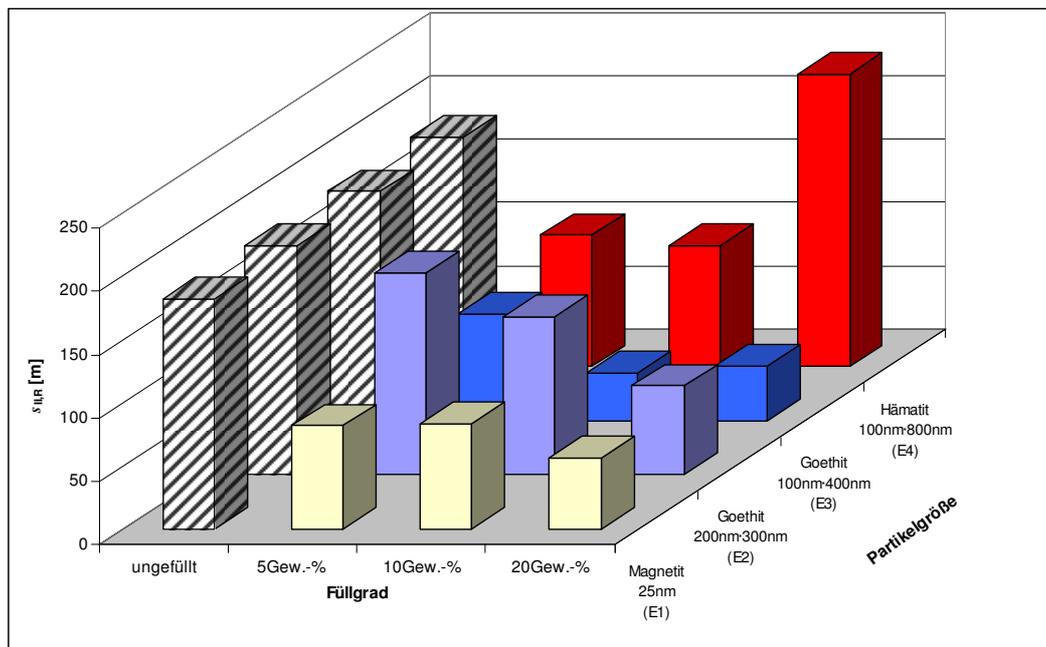


Bild 5.108: Gegenüberstellung der Verschleißwege $s_{II,R}$ nach Gleitverschleißversuchen mit vorhergehendem Run-in für alle untersuchten Eisenoxid-Polyurethan-Komposite und das ungefüllte Polyurethan.

Die optischen Ergebnisse der Verschleißspuren der Eisenoxid-Komposite und des ungefüllten Polyurethans aus den Ball-on-Disk-Tests mit vorhergehendem Run-in in Bild 5.109 bis Bild 5.112 stimmen mit den Beobachtungen zu den Verschleißwegen überein.

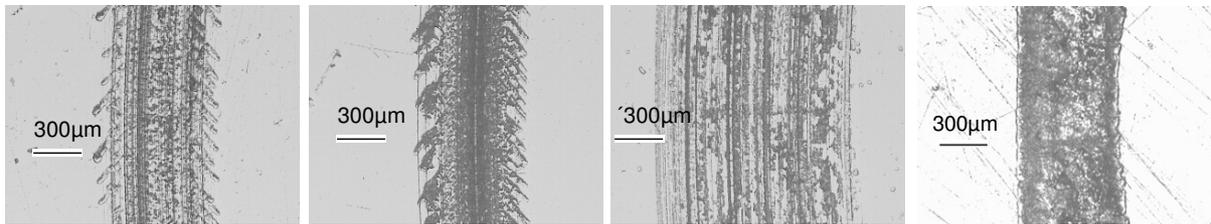


Bild 5.109: Verschleißspuren an drei Magnetit-Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 25 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach einem Ball-on-Disk-Test mit vorhergehendem Run-in. Die Partikelgehalte betragen von links nach rechts: 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-%, ungefüllt.

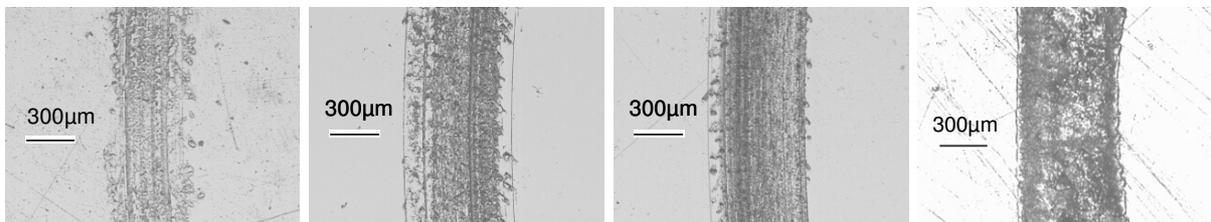


Bild 5.110: Verschleißspuren an drei Goethit-Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 200 nm-300 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach einem Ball-on-Disk-Test mit vorhergehendem Run-in. Die Partikelgehalte betragen von links nach rechts: 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-%, ungefüllt.

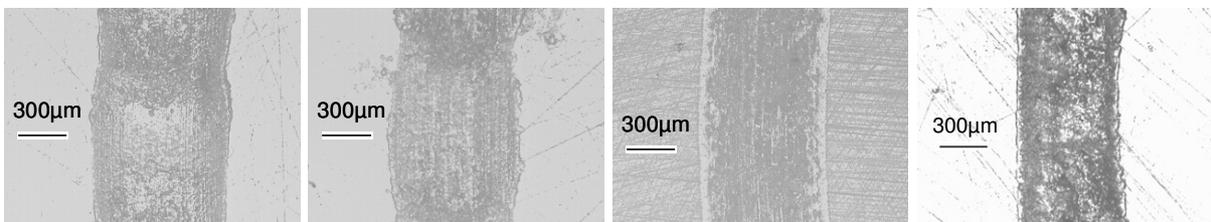


Bild 5.111: Verschleißspuren an drei Goethit-Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 100 nm-400 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach einem Ball-on-Disk-Test mit vorhergehendem Run-in. Die Partikelgehalte betragen von links nach rechts: 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-%, ungefüllt.

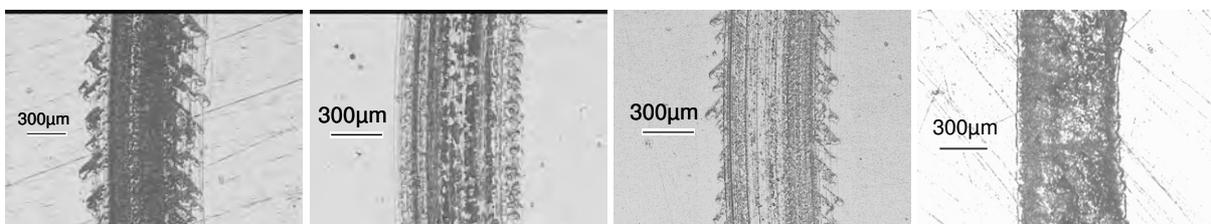


Bild 5.112: Verschleißspuren an drei Hämatit-Polyurethan-Kompositen (Primärpartikelgröße 100 nm-800 nm) und des ungefüllten Polyurethans nach einem Ball-on-Disk-Test mit vorhergehendem Run-in. Die Partikelgehalte betragen von links nach rechts: 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-%, ungefüllt.

Bild 5.109 bis Bild 5.112 bestätigen die Ergebnisse des beobachteten Verschleißverhaltens. So war für die Magnetit-Komposite (E1) ein mit dem Partikelgehalt zunehmender Verschleiß

an einer breiter werdenden Spur zu erkennen. Die Spuren der Goethit-Komposite E2 (Partikelgröße 200 nm·300 nm) zeigten eine mit zunehmendem Füllgrad etwa gleich breit bleibende Spur. Für die Goethit-Komposite der Qualität E3 (Partikelgröße 100 nm·400 nm) war zu erkennen, dass die Spurbreite gegenüber den Kompositen mit den E1-Partikeln und E2-Partikeln zugenommen hatte. Weiterhin waren deutliche Ausbrüche der Verschleißspur zu erkennen, wodurch es zu einem unregelmäßigen Spurprofil kam. Für die Hämatit-Komposite (E4) war die Veränderung der Verschleißspur in Abhängigkeit vom Füllgrad durch die zwei-dimensionale Darstellung nicht so klar erkennbar, da die Verschleißbreite in etwa gleich breit blieb. Neben der Verschleißbreite ging jedoch auch noch die Verschleißtiefe in den Verschleißkoeffizienten mit ein. Die Abnahme der Verschleißtiefe mit zunehmendem Füllgrad ist an dem heller werdenden Grund der Verschleißspur erkennbar, wodurch die Oberflächentopographie bei den Kompositen mit höheren Füllgraden deutlicher erkennbar wird.

Die Ergebnisse zu den Verschleißbreiten sind in Bild 5.113 wiedergegeben.

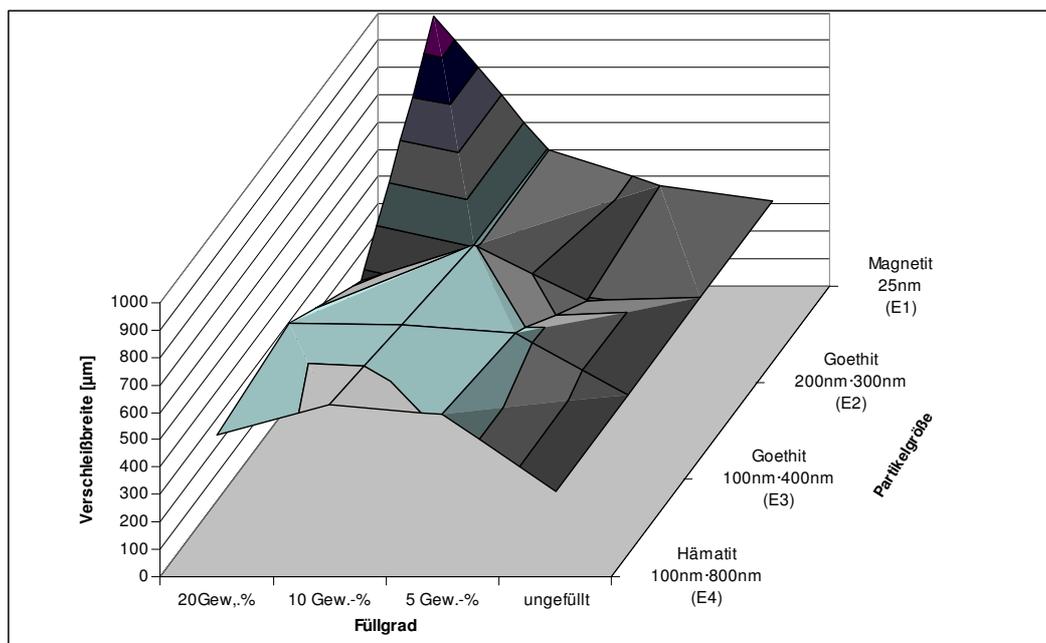


Bild 5.113: Einfluss des Füllgrades sowie der Partikelgröße auf die Verschleißbreite.

In Bild 5.113 wird die horizontale Ebene durch die Achse der Füllgrade und der Partikelgrößen aufgespannt. Rechts ist die Verschleißbreite des ungefüllten Polyurethans mit 310 µm zu sehen. Die Komposite mit den 25 nm großen Magnetit-Partikeln zeigten mit zunehmendem Füllgrad einen steilen Anstieg in der Verschleißbreite von 367 bis 986 µm. Für die Komposite mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln wurden mit zunehmendem Füllgrad Verschleißbreiten von 299 bis 374 µm gemessen, wobei bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% ein Maximum von 504 µm beobachtet wurde, da es hier zu einer erhöhten Streuung der Messwerte gekommen ist. Die Komposite mit den 100 nm·400 nm großen Partikeln zeigten nur einen geringen Einfluss des Füllgrades auf die Verschleißbreite, weshalb hier ein Plateau

zwischen 536 und 570 μm zu sehen ist, welches sich ebenfalls mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen deckt. Die Hämatit-Komposite zeigten bei den Füllgraden von 5 und 10 Gew.-% zunächst nur geringe Änderung von 592 auf 630 μm , bei 20 Gew.-% war eine Abnahme der Verschleißbreite auf 518 μm zu beobachten.

Die Messwerte aus den Verschleißversuchen wurden dazu verwendet, um die Verschleißkoeffizienten zu bestimmen. Die Bestimmung der Verschleißkoeffizienten erfolgte nach dem in Kap.4.4.1 beschriebenen Verfahren, welche in Bild 5.114 gezeigt sind. Über dem Umfang des Diagramms sind die Komposite mit ihren drei Füllgraden sowie das ungefüllte Polyurethan aufgetragen, in radialer Richtung sind jeweils die dazugehörigen Verschleißkoeffizienten auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Zum Vergleich sind in Bild 5.114 auch die Werte der Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ aus den Versuchen ohne vorhergehendes Run-in aufgeführt.

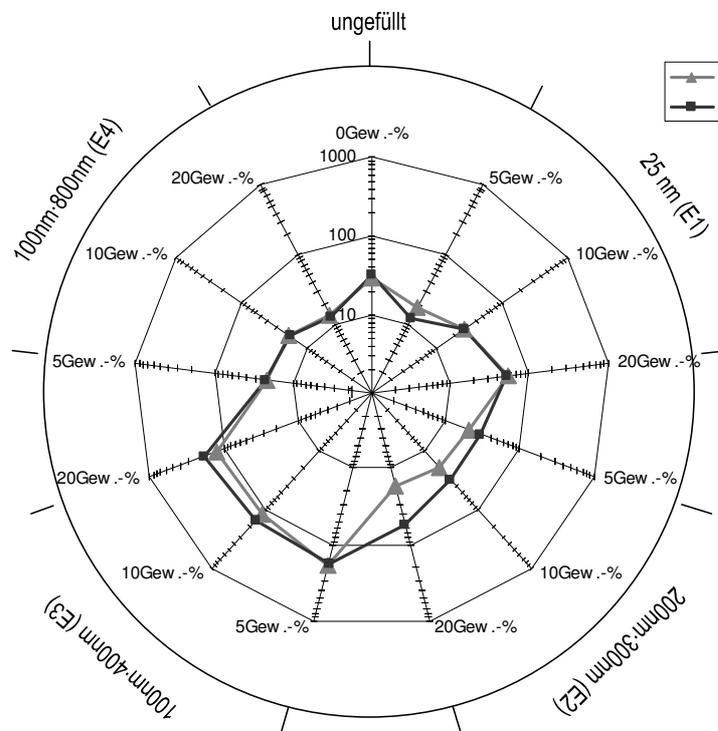


Bild 5.114: Verschleißkoeffizienten der Polyurethan-Eisenoxid-Komposite und des ungefüllten Polyurethans mit und ohne Run-in.

Das ungefüllte Polyurethan wies im Run-in-Versuch einen Verschleißkoeffizienten von $29 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ auf, welcher damit demjenigen aus den Versuchen ohne Run-in ($32 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$) entsprach. An den Werten der Komposite mit den kleinen Magnetit-Partikeln (Primärpartikelgröße 25 nm, E1), welche in den Run-in-Versuchen ermittelt wurden, kann man sehen, dass sie sich mit Verschleißkoeffizienten von 16 bis $55 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ auf niedrigem Niveau bewegten. Mit zunehmendem Füllgrad nahm der Verschleißkoeffizient zu. Es war durch das Run-in kein signifikanter Unterschied im Verschleißkoeffizienten gegenüber den Versuchen ohne Run-in festzustellen.

Für die Komposite mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln war nach einem Run-in bei steigendem Füllgrad von 5 bis 20 Gew.-% eine Abnahme des Verschleißkoeffizienten von 19,6 bis $16,9 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ erkennbar. Gegenüber den Versuchen ohne Run-in, bei denen Werte zwischen $28 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ (bei 5 Gew.-%) und $44 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ (bei 20 Gew.-%) ermittelt wurden, konnte damit der Verschleißkoeffizient um 33 bis 62 % gesenkt werden. Weiterhin ist sichtbar, dass der Verschleißkoeffizient bei den Versuchen ohne Run-in mit dem Füllgrad zunahm, wogegen in den Versuchen mit Run-in kein signifikanter Füllstoffeinfluss erkennbar war. Damit wurde mit diesem Komposit durch das Run-in ein Verschleißkoeffizient von $17 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ erreicht, welcher um 41 % unter dem Wert des ungefüllten Polyurethans ($29 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$) lag.

Die Komposite mit den Goethit-Partikeln der Qualität E3 (Partikelgröße 100 nm·400 nm) fallen durch einen hohen Verschleißkoeffizienten auf. Gegenüber den Versuchen ohne Run-in wurde hier eine Abnahme des Verschleißkoeffizienten mit zunehmendem Füllgrad von $179 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ auf $122 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ erreicht. Dagegen zeigte sich in den Versuchen ohne Run-in nach einer Abnahme des Verschleißkoeffizienten von 173 auf $145 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ bei dem Komposit mit 20 Gew.-% Füllgrad eine erneute Zunahme des Verschleißkoeffizienten auf $188 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$. Die Verwendung von Goethitpartikeln der Qualität E3 lieferte gegenüber dem ungefüllten Polyurethan keine Verbesserung des Verschleißkoeffizienten.

Die Hämatit-Komposite mit den 100 nm·800 nm großen Partikeln besaßen wie in den Versuchen ohne Run-in auch hier einen geringen Verschleißkoeffizienten mit Werten zwischen 20,6 und $13,4 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$. Diese Werte deckten sich mit den Verschleißkoeffizienten aus den Versuchen ohne Run-in, so dass hier durch das Run-in keine Unterschiede im Verschleißkoeffizienten erkennbar waren. Der Verschleißkoeffizient nahm mit zunehmendem Füllgrad ab. Verglichen mit dem ungefüllten Polyurethan konnten mit den Hämatit-Kompositen Verschleißkoeffizienten erreicht werden, welche um 29 % (Füllgrad 5 Gew.-%) bis 54 % (Füllgrad 20 Gew.-%) unter dem Wert des ungefüllten Polyurethans lagen.

Da bei den Kompositen mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln der beste Dispergierzustand festgestellt wurde, war für diese Komposite ein gutes Verschleißverhalten zu erwarten, da durch die hohe spezifische Partikeloberfläche viele Oberflächenmodifikatoren an die Partikel anbinden konnten, welche auf der anderen Seite mit der Polyurethanmatrix wechselwirken konnten. Daher wurden für diese Komposite auch niedrigere Verschleißkoeffizienten ermittelt als für die Komposite mit den kleineren 25 nm großen Magnetit-Partikeln. Andererseits nahm gegenüber den Partikeln der Größe 200 nm·300 nm bei den Goethit-Partikeln der Größe 100 nm·400 nm die Partikelgröße zu und die Qualität des Dispergierzustandes ab.

Beides wirkte sich darin aus, dass bei diesen Kompositen die Oberflächenmodifikatoren mit der Polyurethanmatrix schwächer wechselwirkten, wodurch der Verschleiß anstieg.

Der niedrige Verschleißkoeffizient der Hämatit-Komposite mit der Partikelgröße von 100 nm·800 nm erklärt sich durch die Bildung eines Gleitfilms, wie er bei diesen Kompositen beobachtet wurde. Durch den dadurch bewirkten niedrigen Reibungskoeffizienten nahm die Scherbelastung durch die Verschleißkugel auf das Komposit ab. Hinzu kam der schlechte Dispergierzustand, welcher zu einer Herabsetzung der Wechselwirkungen der Oberflächenmodifikatormoleküle mit der Polyurethanmatrix führte. Dadurch wurde die Scherbelastung im Verschleißversuch vor allem durch die Polyurethanmatrix aufgenommen. Ähnlich wie bei dem ungefüllten Polyurethan resultierte damit ein niedriger Verschleißkoeffizient.

5.5.6 Flächenförmiger Verschleiß

Im Hinblick auf eine flächenhafte Reibbeanspruchung unter hohen Drücken, wie sie z.B. in der Automobilindustrie beim Tiefziehen von Blechen auftritt, wurden Versuche zum flächenförmigen Verschleiß unternommen. Diese Versuche wurden an einer im INM entwickelten Versuchsanordnung an Polyurethan-Eisenoxid-Kompositen durchgeführt. Als Referenz wurde außerdem ein ungefülltes Polyurethan geprüft.

Die Proben besaßen eine Dicke von 4 mm und eine Andruckfläche von $A = 13 \text{ mm} \cdot 30 \text{ mm}$. Hierzu wurde zwischen zwei Probekörpern des gleichen Materials ein Blechstreifen aus DC04 (Werkstoffnr. 1.0338) mit einem Druck von $p = 10 \text{ MPa}$ zusammengedrückt, welcher in einer Universalprüfmaschine Zwick 1476 mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min um $s = 480 \text{ mm}$ durchgezogen wurde. Die entstehende Verschleißtiefe t_F wurde in einem Profilometer Tencor P10 vermessen und aus dem Quotienten aus Verschleißvolumen $W_V = t_F \cdot A$ dividiert durch die Anpresskraft $F = p \cdot A$ und den Gleitweg s der Verschleißkoeffizient

$$k_{s,F} = \frac{W_V}{F \cdot s} = \frac{t_F}{p \cdot s}$$

gebildet.

Bild 5.115 zeigt die Reibungskoeffizienten μ_F nach 480 mm Verschleißweg des flächenförmigen Verschleißversuches (FV).

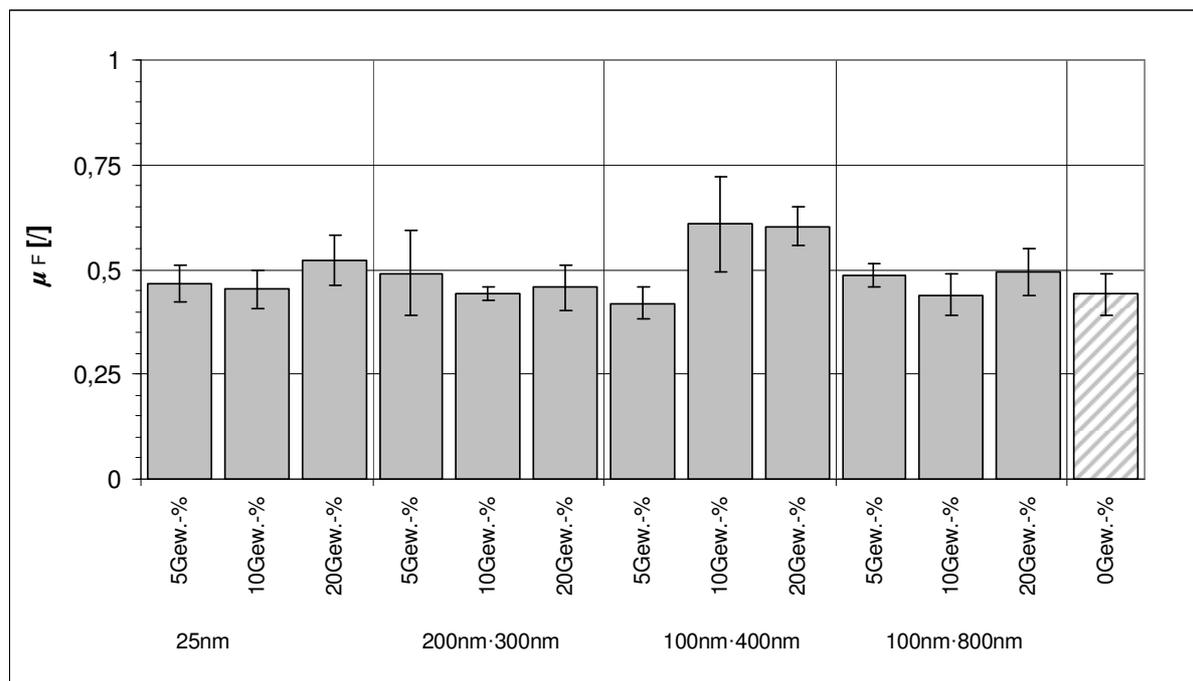


Bild 5.115: Reibungskoeffizienten μ_F aus dem flächenförmigen Verschleißversuch (FV) an Polyurethan-Eisenoxid-Kompositen und einem ungefüllten Polyurethan.

Alle Eisenoxid-Komposite besaßen höhere Reibungskoeffizienten als das ungefüllte Polyurethan mit $\mu_F = 0,44$. In Bild 5.115 ist zu sehen, wie der Wert von μ_F bei den Magnetit-Kompositen und den Goethit-Kompositen mit der Partikelgröße 100 nm·400 nm mit steigendem Füllgrad zunahm, wogegen er bei den Goethit-Kompositen mit den 200 nm·300 nm großen Partikeln sowie den Hämatit-Kompositen mit den 100 nm·800 nm großen Partikeln vom Füllgrad unabhängig war. So betrug der Reibungskoeffizient für die Magnetit-Komposite Werte zwischen $\mu_F = 0,45$ (Füllgrad 10 Gew.-%) und 0,52 (Füllgrad 20 Gew.-%). Bei den Kompositen mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln wurden die Reibungskoeffizienten zwischen 0,44 (Füllgrad 10 Gew.-%) und 0,47 (Füllgrad 5 Gew.-%) bestimmt. Den größten Füllgradeinfluss fand man bei den Goethit-Kompositen mit den Partikeln der Größe 100 nm·400 nm, bei denen der Reibungskoeffizient von 0,42 bei 5 Gew.-% auf 0,57 bei 20 Gew.-% zunahm. Unter den Hämatit-Kompositen fand sich für 5 und 20 Gew.-% der μ_F -Wert von 0,49, wobei bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% ein Wert von 0,44 bestimmt wurde.

Die Reibungskoeffizienten μ_F selbst besaßen niedrigere Werte als die Reibungskoeffizienten aus den Linienverschleißversuchen.

Die während des Versuches erzeugten Verschleißtiefen t_F sind in Bild 5.116 dargestellt.

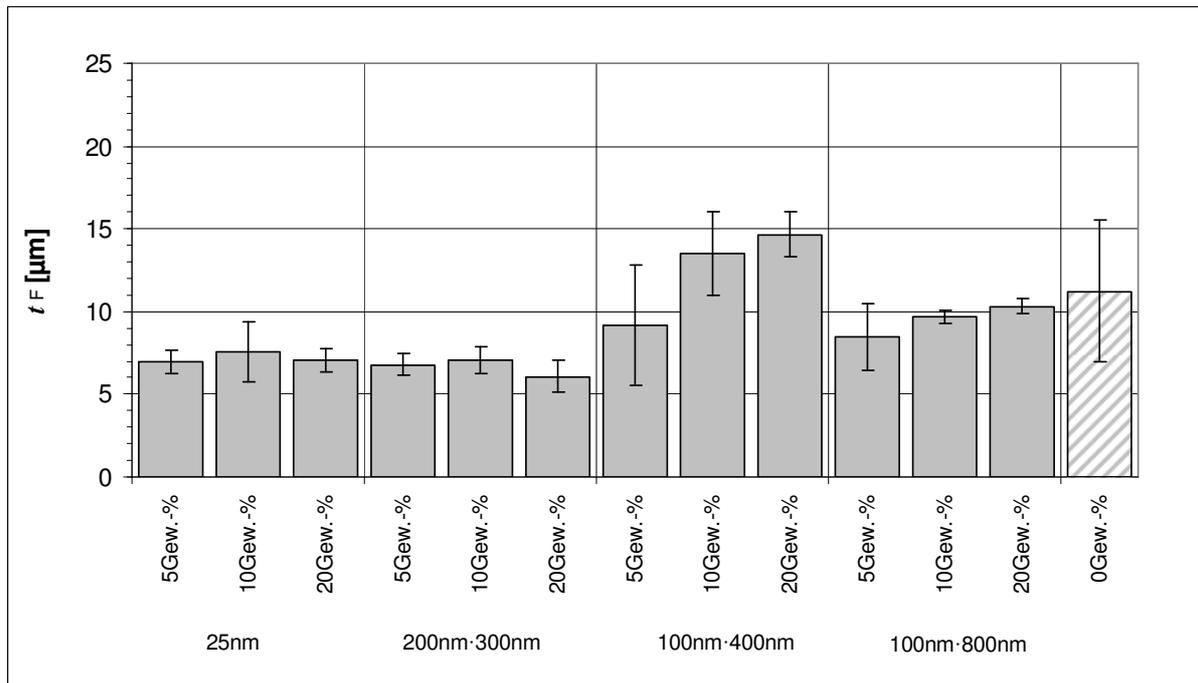


Bild 5.116: Verschleißtiefen der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite und des ungefüllten Polyurethans aus den Flächenverschleißversuchen.

Aus Bild 5.116 ist ersichtlich, dass die geringsten Verschleißtiefen an den Kompositen mit den Magnetit-Partikeln der Größe 25 nm sowie an den Kompositen mit den 200 nm-300 nm großen Goethit-Partikeln gemessen wurden. Dabei war für die Magnetit-Komposite bei Verschleißtiefen zwischen 6,9 und 7,6 μm kein Füllgradeinfluss festzustellen, da die Verschleißtiefe bei allen drei Partikelgehalten keine signifikanten Veränderungen zeigte. Bei den Kompositen mit den 200 nm-300 nm großen Partikeln blieb die Verschleißtiefe bei 5 und 10 Gew.-% mit 6,8 bzw. 7,1 μm praktisch konstant und nahm dann bei 20 Gew.-% auf 6,1 μm leicht ab. Dagegen war bei den Goethit-Kompositen mit 100 nm-400 nm großen Partikeln mit steigendem Füllgrad eine signifikante Erhöhung der Verschleißtiefe zu beobachten. Die Verschleißtiefen betragen dabei bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% 9,2 μm , bei 10 Gew.-% 13,5 μm und bei 20 Gew.-% 14,7 μm . Damit wurden unter allen Eisenoxid-Kompositen bei den Goethit-Kompositen mit den 100 nm-400 nm großen Partikeln die höchsten Verschleißtiefen gemessen. Die Verschleißtiefen der Hämatit-Komposite zeigten ebenfalls einen mit zunehmendem Füllgrad ansteigenden Verlauf, welcher Werte von 8,5 bis 10,3 μm besaß. Damit lagen die Hämatit-Komposite noch unter der Verschleißtiefe des ungefüllten Polyurethans mit 11,2 μm Verschleißtiefe.

Die Verschleißtiefe t_F , die Verschleißfläche von $A = 13 \text{ mm} \cdot 30 \text{ mm}$ und der Verschleißweg $s = 480 \text{ mm}$ gingen in die Berechnung der Verschleißkoeffizienten $k_{s,F}$ ein, welche in Bild 5.117 gezeigt sind.

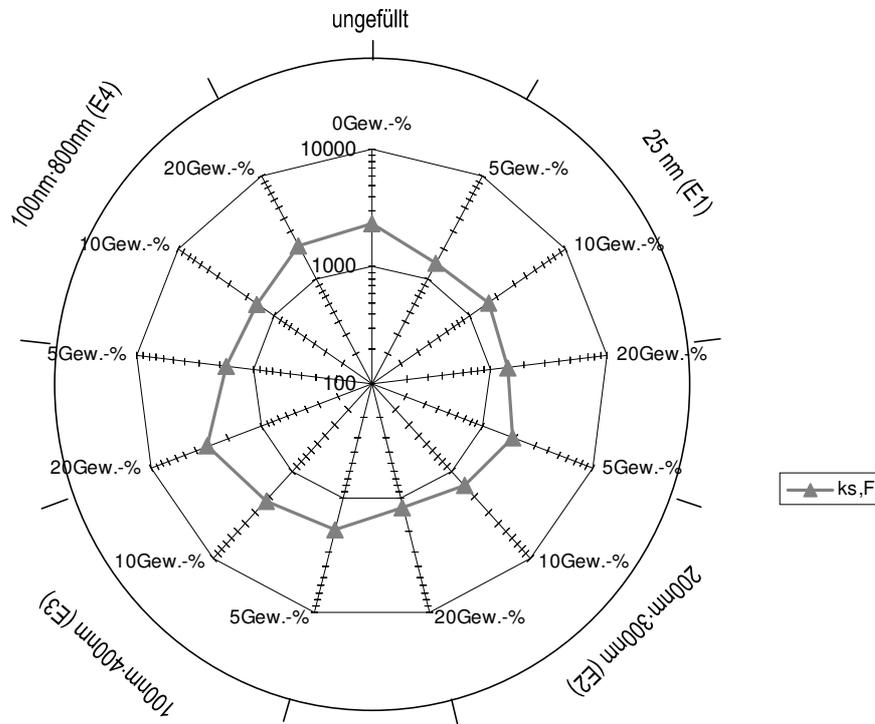


Bild 5.117: Logarithmische Darstellung des Verschleißkoeffizienten $k_{s,F}$ aus den Flächenverschleißversuchen der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite und des ungefüllten Polyurethans. Die $k_{s,F}$ -Werte sind radial, die Partikelgrößen sind auf dem äußeren Kreis und die Partikelgehalte von 5, 10 und 20 Gew.-% sind auf dem Polygon aufgetragen. Das ungefüllte Polyurethan ist oben im Bild zu sehen.

Für die Magnetit-Komposite (Partikelgröße 25 nm, E1) ist zu erkennen, dass der Verschleißkoeffizient bei zunehmendem Partikelgehalt mit rund 1445 bis $1576 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ nur geringe Änderungen zeigte. Ebenso ist für die Goethit-Komposite (Partikelgröße 200 nm·300 nm, E2) zu sehen, dass der Verschleißkoeffizient mit Werten zwischen $1270 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ (Füllgrad 20 Gew.-%) und $1470 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ (Füllgrad 10 Gew.-%) nur eine geringe Abhängigkeit zum Füllgrad aufwies. Die Zunahme des Verschleißkoeffizienten fiel für die Goethit-Komposite der Partikelgröße 100 nm·400 nm (E3) mit Werten von $1914 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ bei 5 Gew.-% Partikelgehalt bis $3053 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ bei 20 Gew.-% stärker aus als bei den Hämatit-Kompositen (E4). Die Hämatit-Komposite (Partikelgröße 100 nm·800 nm) wiesen bei 5 Gew.-% Partikelgehalt einen Verschleißkoeffizienten von $1770 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ auf, welcher bis zu einem Füllgrad von 20 Gew.-% auf $2146 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ anstieg. Das ungefüllte Polyurethan besaß einen Verschleißkoeffizienten von $2337 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$. Damit erwiesen

sich insbesondere die Komposite mit den Partikeln E1 und E2 für den flächenförmigen Verschleiß als widerstandsfähiger als das ungefüllte Material. Ein Vergleich der Ergebnisse der Hämatit-Komposite mit dem Verschleißkoeffizienten des ungefüllten Polyurethans zeigte ebenfalls eine Verbesserung durch die partikuläre Verstärkung. Da jedoch die Unterschiede der Verschleißkoeffizienten zwischen den Hämatit-Kompositen (Partikelqualität E4) und dem ungefüllten Polyurethan kleiner waren als diejenigen zwischen den Magnetit-Kompositen (Partikelqualität E1) bzw. den Goethit-Kompositen (Partikelqualität E2) und dem ungefüllten Polyurethan, war die Erhöhung des Verschleißwiderstandes bei den Hämatit-Kompositen geringer als bei den beiden zuvor genannten Kompositen, Magnetit und Goethit. Das Goethit-Komposit mit der Partikelqualität E3 und dem Füllgrad von 5 Gew.-% besitzt ebenfalls noch einen niedrigeren Verschleißkoeffizienten als das ungefüllte Material, wobei dieser Unterschied jedoch ähnlich wie bei den Hämatit-Kompositen als gering einzustufen ist. Bei einer Erhöhung des Füllgrades der E3-Partikel wird eine Erhöhung des Verschleißkoeffizienten gegenüber dem ungefüllten Material deutlich.

Während des Verschleißversuches ist das Material hohen Scherkräften ausgesetzt, welche die oberflächennahen Bereiche verformen. Damit die Eisenoxidpartikel dem Polyurethan die nötige Verstärkung geben können, durch die diese Kräfte ertragen werden können, ist eine hohe Anzahl von Anbindungen der Partikel an die Matrix erforderlich, durch die die Oberflächenmodifikatoren mit dem Polyurethan wechselwirken können. Da diese Anbindung durch die Oberflächenmodifikatormoleküle erfolgt, ist eine möglichst hohe spezifische Partikeloberfläche erforderlich, an der der Oberflächenmodifikator angreifen kann. Daher war zum Verständnis der Ergebnisse eine Betrachtung der Dispergierzustände der Komposite erforderlich. Der beste Dispergierzustand wurde bei den Kompositen mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln erzielt. Dementsprechend waren für diese Komposite die besten Verschleißwerte zu ermitteln, d.h. eine niedrige Verschleißtiefe und ein niedriger Verschleißkoeffizient. Auch wenn es bei den Magnetit-Kompositen zu Agglomerationen gekommen ist, so besaßen die kleinen Partikel von 25 nm Größe offenbar immer noch eine hohe spezifische Oberfläche, an der eine hohe Anzahl an Oberflächenmolekülen angreifen konnte. Demgegenüber nahm die Verstärkung durch die Partikel bei den Kompositen mit den 100 nm·400 nm und 100 nm·800 nm großen Partikeln erwartungsgemäß ab, da mit zunehmender Partikelgröße die spezifische Partikeloberfläche abnahm. Die Komposite mit den 100 nm·400 nm großen Partikeln zeigten dabei höhere Verschleißwerte als die Komposite mit den 100 nm·800 nm großen Partikeln, da hier zudem die Qualität des Dispergierzustandes abnahm, wodurch die Oberfläche, an der der Oberflächenmodifikator angreifen konnte, abermals verringert wurde, so dass es hier zu einer geringeren Verstärkung kam als bei den Hämatit-Kompositen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, dass der partikuläre Verstärkungseffekt zur Verbesserung des Verschleißverhaltens stark von der Qualität des Dispergierzustandes abhing, um

die eingetragenen Scherkräfte absorbieren zu können. Zur weiteren Untersuchung mechanischer Eigenschaften sollen aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen Messungen zur Ermittlung von Festigkeitseigenschaften durchgeführt werden, um das mechanische Verhalten der Komposite weiter charakterisieren zu können.

5.5.7 Messung mechanischer Kennwerte

Um die bisherigen Ergebnisse zu den linienförmigen und flächenförmigen Verschleißversuchen besser interpretieren zu können, war es nötig, weitere mechanische Kennwerte der Kompositsysteme zu messen. Hierzu gehörten der Elastizitätsmodul, Festigkeitswerte, Zähigkeitswerte sowie die Härte. Zur Bestimmung dieser Werte wurden daher Zugversuche, Kerbschlagzähigkeitsmessungen und Härtemessungen durchgeführt.

Aus den Ergebnissen des Zugversuchs, die in Bild 5.118 dargestellt sind, ging hervor, dass für alle Partikelsorten der Elastizitätsmodul E_z mit steigendem Partikelgehalt zunahm. So wurde an den Magnetit-Kompositen (Partikelgröße 25 nm, Partikelqualität E1) bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% ein Modul von 3150 MPa gemessen, welcher bis zu einem Füllgrad von 20 Gew.-% auf 3328 MPa zunahm. Für die Goethit-Komposite mit einer Partikelgröße von 200 nm·300 nm (Partikelqualität E2) wurden für diese Füllgrade Werte von 2785 MPa (Füllgrad: 5 Gew.-%) bis 3397 MPa (Füllgrad: 20 Gew.-%) festgestellt.

Für die Goethit-Komposite mit der Partikelgröße 100 nm·400 nm (Partikelqualität E3) und die Hämatit-Komposite mit der Partikelgröße 100 nm·800 nm (Partikelqualität E4) konnten die höchsten Steigerungen des Elastizitätsmoduls durch Erhöhung des Füllgrades gemessen werden. So nahm der Modul für die Goethit-Komposite von 3007 auf 3663 MPa zu. Die Hämatit-Komposite erzielten Modulwerte zwischen 3076 bis 3687 MPa.

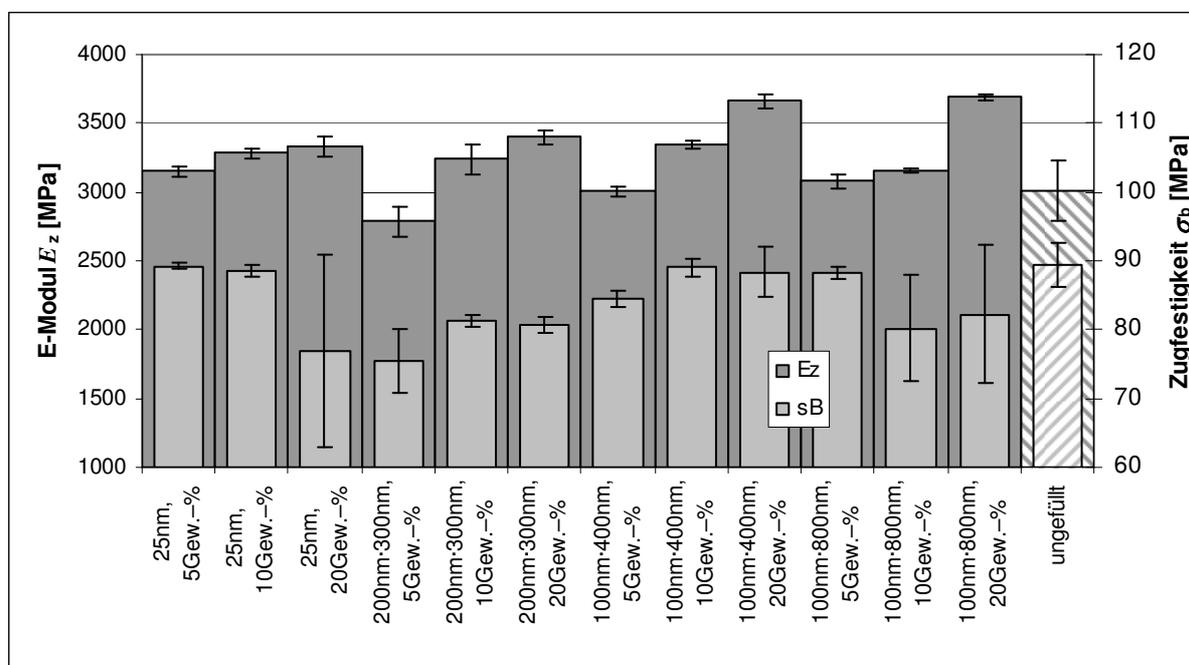


Bild 5.118: Elastizitätsmodul E_z und Zugfestigkeit σ_B aus dem Zugversuch der Eisenoxid-Komposite und des ungefüllten Polyurethans.

In Bild 5.118 sind weiterhin die Zugfestigkeiten σ_B aus dem Zugversuch aufgeführt. Die Magnetit-Komposite zeigten einen Verlauf in σ_B , welcher bei einer Erhöhung des Füllgrades von 5 auf 10 Gew.-% mit 89 MPa zunächst konstant blieb und dann bei einem Füllgrad von 20 Gew.-% auf 77 MPa abfiel. Für die E2-Komposite war mit zunehmendem Füllgrad ein Anstieg von 75 auf 81 MPa zu beobachten. Die Goethit-Komposite der Qualität E3 besitzen Zugfestigkeiten zwischen 85 MPa (Füllgrad 5 Gew.-%) und 88 MPa (Füllgrad 20 Gew.-%). Für die Hämatit-Komposite (E4) wurde bei einer Erhöhung des Füllgrades von 5 auf 10 Gew.-% eine Abnahme in σ_B von 88 auf 80 MPa gemessen, welche bei 20 Gew.-% einen Wert von 82 MPa annahm. Die Zugfestigkeit des ungefüllten Polyurethans betrug 89 MPa. Dieser Wert konnte

– wie oben beschrieben - nur von einigen Kompositen erreicht werden, konnte aber durch eine partikuläre Verstärkung von keinem Komposit übertroffen werden. Die Ergebnisse aus Bild 5.118 sind in Tabelle 5.14 zusammengefasst.

Tabelle 5.14: Elastizitätsmoduli E_z und Zugfestigkeiten σ_B aus dem Zugversuch für Eisenoxid-Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 25 nm, 200 nm·300 nm, 100 nm·400 nm und 100 nm·800 nm bei jeweils drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

Primärpartikelgröße [nm]	Partikelgehalt [Gew.-%]	E_z [MPa]	σ_B [MPa]
25	5	3150	89,2
	10	3282	88,6
	20	3328	77,0
200·300	5	2785	75,4
	10	3236	81,3
	20	3397	80,7
100·400	5	3007	84,5
	10	3344	89,0
	20	3663	88,4
100·800	5	3076	88,2
	10	3158	80,2
	20	3687	82,2
ungefüllt	0	3010	89,4

Der ansteigende Verlauf des Elastizitätsmoduls mit zunehmendem Füllgrad ähnelte den Ergebnissen der Verschleißkoeffizienten. Daher wurden beide Größen in Bild 5.119 gegenübergestellt. Für die Magnetit-Komposite und die Goethit-Komposite mit den 200 nm·300 nm großen Partikeln war deutlich eine Korrelation zwischen dem Modul und den k_s -Werten des Verschleißkoeffizienten zu erkennen. Bei den größeren Goethit-Partikeln war diese Korrelation durch einen erniedrigten Verschleißkoeffizienten für die Composite mit einem Füllgrad von 10 Gew.-% gestört, da es hier bei einer der untersuchten Proben zu einer deutlichen Abnahme in den Verschleißbreiten kam. Dagegen zeigten die Composite mit den Hämatit-Partikeln einen gegenläufigen Verlauf zwischen Modul und Verschleißkoeffizient, da sich mit zunehmendem Füllgrad durch eine Gleitfilmbildung hier das Verschleißverhalten verbessert hatte, d.h., dass die Filmbildung einer Partikelbildung entgegenwirkte, der Modul aber mit zunehmendem Füllgrad anstieg.

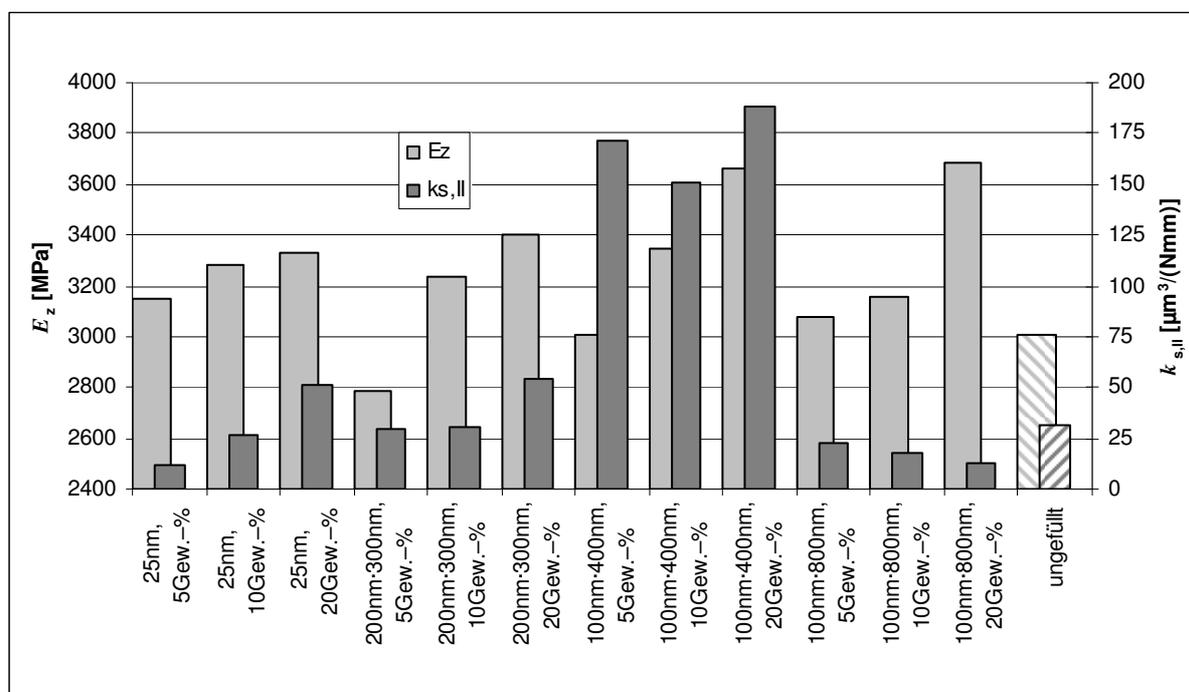


Bild 5.119: Gegenüberstellung des Elastizitätsmoduls E_z und des Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$.

Bild 5.120 zeigt die Ergebnisse aus den Messungen der Universalhärte HU. Für alle Partikelarten konnte bei einer Erhöhung des Partikelgehalts eine Härtezunahme erreicht werden, die zwischen 5,8 % (Goethit, Partikelgröße 200 nm·300 nm) und 10,2 % (Magnetit, Partikelgröße 25 nm) lag. Aus den Ergebnissen, die in Bild 5.120 dargestellt sind, ging hervor, dass mit abnehmender spezifischer Oberfläche das Härteniveau in der Tendenz leicht zunahm, was insbesondere beim Vergleich der Komposite mit jeweils 5 Gew.-% etwas stärker ausgeprägt schien. Für die Komposite mit 5 und 10 Gew.-% der 25 nm großen Magnetit-Partikel wurden unter den Eisenoxid-Kompositen die geringsten Härten gemessen, welche 147 bzw. 146 MPa betragen. Für das Komposit mit 20 Gew.-% wurde eine Härte von HU = 162 MPa erzielt. Die Komposite mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln besaßen Härtewerte zwischen 154 und 163 MPa. Bei den Kompositen mit den Partikeln der Größe 100 nm·400 nm nahm der Härtebereich für einen Partikelgehalt von 5 bis 20 Gew.-% auf 161 bis 175 MPa zu. Der Härtebereich der Hämatit-Komposite mit 100 nm·800 nm großen Partikeln wurde zwischen 165 und 177 MPa gemessen. Diese Partikel erbrachten daher gegenüber den Goethit-Kompositen keine weitere Steigerung der Härtewerte. Die Härte des ungefüllten Polyurethans lag mit 139 MPa unter den Härten der Komposite.

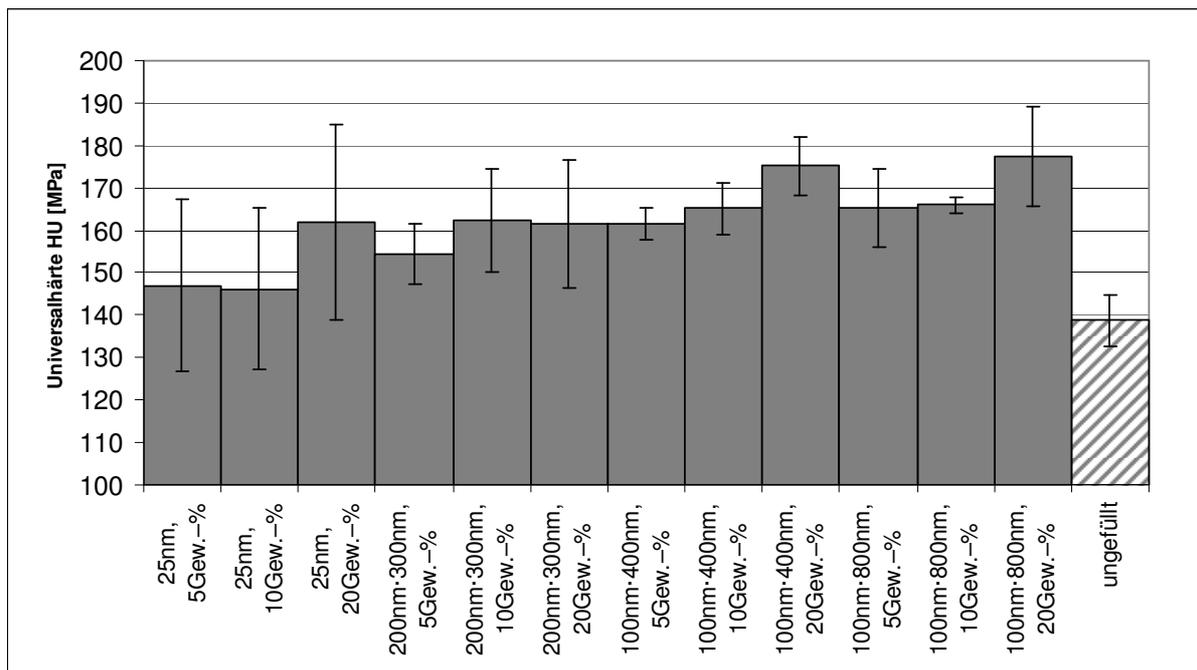


Bild 5.120: Universalhärte HU der Eisenoxid-Komposite und des ungefüllten Polyurethans.

Tabelle 5.15 gibt die Werte der Universalhärte wieder.

Tabelle 5.15: Universalhärte HU für Eisenoxid-Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 25 nm, 200 nm·300 nm, 100 nm·400 nm und 100 nm·800 nm bei jeweils drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

Primärpartikelgröße [nm]	Partikelgehalt [Gew.-%]	HU [MPa]
25	5	147,0
	10	146,2
	20	162,0
200·300	5	154,4
	10	162,5
	20	161,4
100·400	5	161,4
	10	165,1
	20	175,2
100·800	5	165,3
	10	166,0
	20	177,4
Ungefüllt	0	139,0

Die gemessenen Werte der Kerbschlagzähigkeit sind in Bild 5.121 dargestellt. Für die Komposite mit den 25 nm großen Magnetit-Partikeln (E1) fanden sich Werte zwischen 1,6 bis $1,8 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$, welche mit einer Änderung von 6 % im Vergleich mit den übrigen Kompositen einen relativ geringen Füllstoffeinfluss auf die Kerbschlagzähigkeit zeigen.

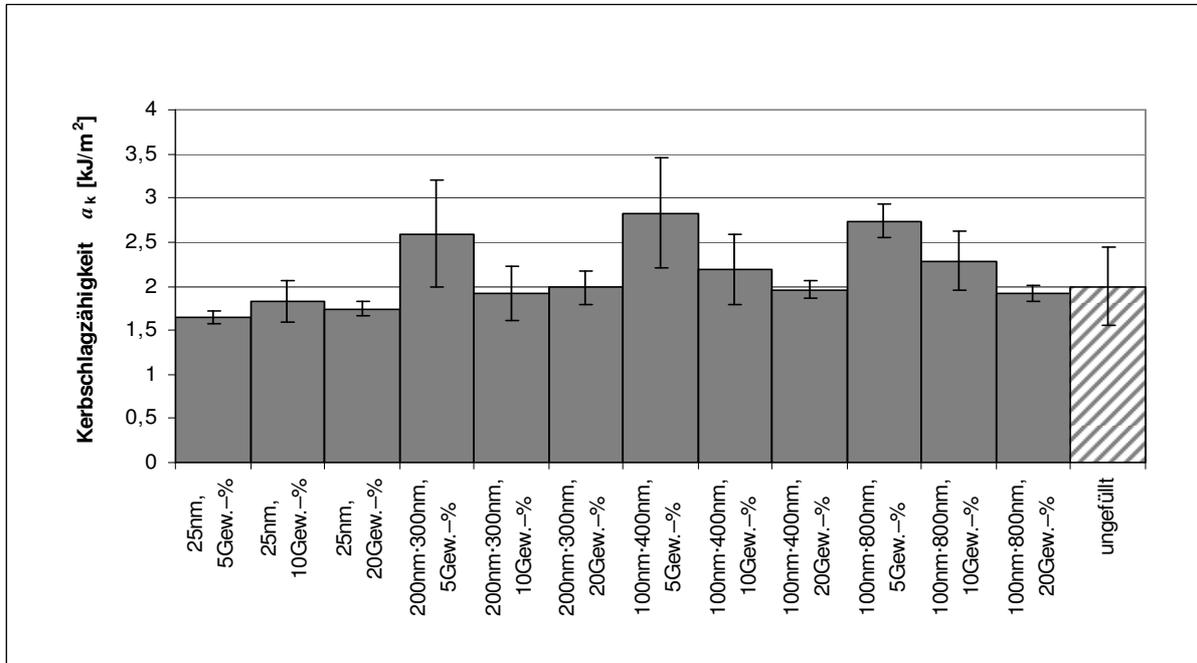


Bild 5.121: Kerbschlagzähigkeiten a_k der Eisenoxid-Komposite und des ungefüllten Polyurethans.

Die Komposite mit den 200 nm·300 nm großen Partikeln (E2) wiesen Abnahmen der Kerbschlagzähigkeit von $2,6 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$ auf $1,9 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$ auf, was einer Abnahme um ca. 27 % entspricht.

Für die Komposite mit Partikeln mit der Größe 100 nm·400 nm (E3) nahm die Kerbschlagzähigkeit von $2,8 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$ auf $2 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$ um 29 % ab. Bei der Partikelgröße von 100 nm·800 nm (E4) betragen die Kerbschlagzähigkeiten zwischen 2,7 und $1,9 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$, was eine Abnahme um 30 % bedeutete. Die Kerbschlagzähigkeit des ungefüllten Polyurethans betrug $2 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$. Damit zeigte es die gleiche Zähigkeit wie die Goethit-Komposite (E2 und E3) und die Hämatit-Komposite (E4) bei jeweils einem Füllgrad von 20 Gew.-%, und eine höhere Zähigkeit als die Magnetit-Komposite (E1). In Tabelle 5.16 sind die Zahlenwerte der Kerbschlagzähigkeiten angegeben.

Tabelle 5.16: Kerbschlagzähigkeiten a_k für Eisenoxid-Polyurethan-Komposite mit den Primärpartikelgrößen 25 nm, 200 nm·300 nm, 100 nm·400 nm und 100 nm·800 nm bei jeweils drei Füllgraden sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

Primärpartikelgröße [nm]	Partikelgehalt [Gew.-%]	$a_k \left[\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right]$
25	5	1,64
	10	1,83
	20	1,74
200·300	5	2,59
	10	1,91
	20	1,99
100·400	5	2,83
	10	2,20
	20	1,96
100·800	5	2,74
	10	2,28
	20	1,93
ungefüllt	0	2,00

Die Reibungskoeffizientenkurven haben gezeigt, dass sich der Kurvenverlauf der beiden stationären Verschleißphasen durch unterschiedlich hohe Oszillationen der Reibkraftreaktionen unterschieden. Diese zeigten in der ersten stationären Phase einen relativ „glatten“ Verlauf, wogegen es in der zweiten stationären Phase zu hohen Amplituden in der Reibkraft gekommen ist. Daher sollten diese Oszillationen mit einer Wechselbeanspruchung mit zusätzlicher Vorlast verglichen werden. Um nun eine Abschätzung des Spannungs-Dehnungs-Zustandes der Polyurethan-Proben vornehmen zu können, wie er durch die wechselnde Schubbeanspruchung durch die Verschleißkugel hervorgerufen wird, wurden die orthogonalen Spannungskomponenten im Kontaktpunkt von Verschleißkugel und Probe bestimmt. Hierzu sind in [108] explizite Gleichungen angegeben, welche den Elastizitätsmodul und den Reibungskoeffizienten als Einflussgrößen besitzen. Durch die unterschiedlichen Reibungskoeffizienten der Verschleißphasen II und III war es somit möglich, Unterschiede im Spannungszustand festzustellen. In Bild 5.122 wurden für die Eisenoxid-Komposite die nach [108] berechneten Zugspannungskomponenten in Verschleißrichtung, $\sigma_{x,II}$ und $\sigma_{x,III}$, mit den Zugfestigkeiten σ_B verglichen.

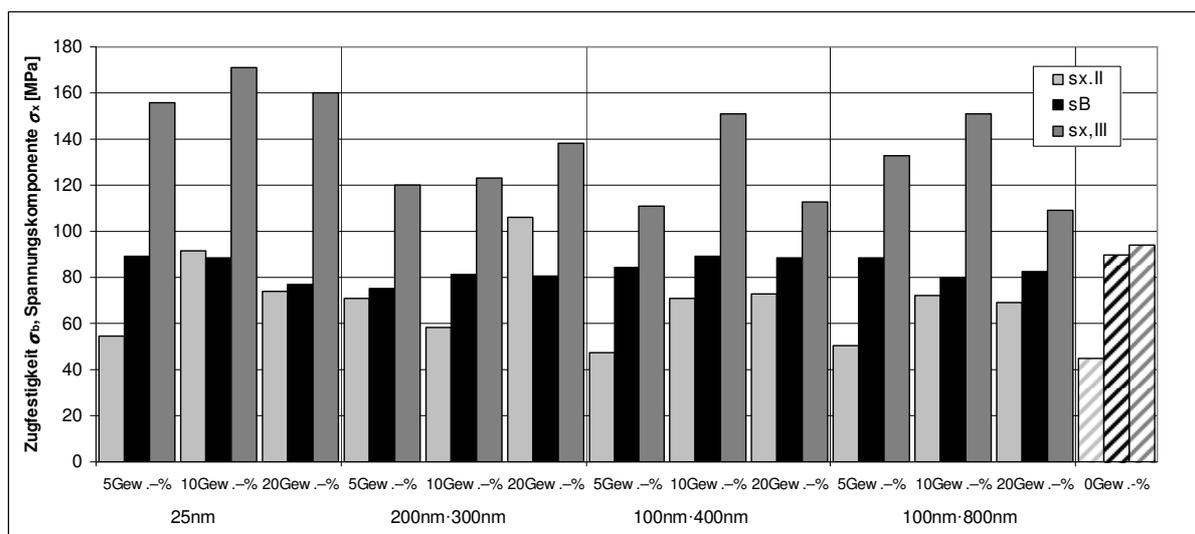


Bild 5.122: Zugspannungskomponente $\sigma_{x,II}$ aus der ersten und $\sigma_{x,III}$ aus der zweiten stationären Phase im Vergleich mit der Zugfestigkeit σ_B der Eisenoxid-Komposite und des ungefüllten Polyurethans.

In Bild 5.122 ist $\sigma_{x,II}$ die Spannung in der ersten stationären Phase. Durch eine Spannungsakkumulation während wiederholter Beanspruchung im selben Kontaktpunkt nimmt diese Spannung zu, bis sie einen maximalen Festigkeitswert erreicht, für welchen hier die Zugfestigkeit σ_B verwendet wurde. Durch Erreichen dieses Festigkeitswertes wird die Belastungsgrenze der Oberfläche erreicht, sie bricht auf und es beginnt die zweite stationäre Phase mit der Spannung $\sigma_{x,III}$. Danach lassen sich an der Spannungsdifferenz zwischen $\sigma_{x,II}$ und σ_B die relativen Längen der Verschleißwege s_{II} in Abhängigkeit vom Füllgrad abschätzen.

Mit zunehmendem Füllgrad von 5 auf 10 Gew.-% nahm die Spannungsdifferenz $\sigma_{x,II} - \sigma_B$ der Komposite mit den 25 nm großen Magnetit-Partikel ab und blieb dann von 10 auf 20 Gew.-% konstant. Bild 5.87 (S.164) zeigt bei einer Füllgraderhöhung von 5 auf 10 Gew.-% nur eine geringe Abnahme im Verschleißweg, dagegen war von 10 auf 20 Gew.-% wie bei den Spannungsdifferenzen, keine Veränderung zu beobachten. Addiert man zum Verschleißweg s_{II} auch den Run-in-Weg s_I , welcher ebenfalls an der Spannungsakkumulation beteiligt ist, so werden die relativen Längen der Verschleißwege $s_I + s_{II}$ im Vergleich mit den Spannungsdifferenzen noch deutlicher.

Bild 5.88 (S.165) zeigt für die Komposite mit den 200 nm· 300 nm großen Partikel bei einer Erhöhung des Füllgrades von 5 auf 10 Gew.-% eine Zunahme im Verschleißweg, welcher bis 20 Gew.-% um etwa 65 % abnahm. Die Spannungsdifferenzen zeigten ebenfalls eine Zunahme bei einer Füllgraderhöhung von 5 auf 10 Gew.-%. Bei 20 Gew.-% Füllgrad fällt auf, dass der $\sigma_{x,II}$ -Wert größer war als der Zugfestigkeitswert σ_B . Das bedeutet, dass es zu einem sehr viel rascheren Versagen kam als bei den Kompositen mit den anderen beiden Füllgraden, was durch die starke Abnahme im Verschleißweg bestätigt werden konnte.

Für diese Komposite mit den 100 nm·400 nm großen Goethit-Partikeln ist sowohl in den Spannungsdifferenzen als auch in den Verschleißwegen in Bild 5.89 (S.166) bei einem zunehmenden Füllgrad eine Abnahme der Spannungsdifferenzen und der Verschleißwege zu sehen.

Die Hämatit-Komposite mit den 100 nm·800 nm großen Partikeln bildeten eine Ausnahme bei dem Verhalten zwischen Spannungsdifferenzen und Verschleißwegen (S.167). Das lag daran, dass sich bei diesen Kompositen während des Versuchs ein Gleitfilm zwischen Verschleißkugel und Komposit gebildet hatte. Der Reibungskoeffizient, welcher gegenüber dem Elastizitätsmodul einen mit zunehmendem Füllgrad abnehmenden Verlauf zeigte, war jedoch nicht in der Lage, den Trendverlauf der Spannungsdifferenzen entsprechend den abnehmenden Verschleißwegen umzukehren.

Die große Spannungsdifferenz zwischen $\sigma_{x,II}$ und der Zugfestigkeit σ_B bestätigte den langen Verschleißweg s_{II} des ungefüllten Polyurethans durch die Nähe von σ_B zur Spannungskomponente $\sigma_{x,III}$.

Die Ergebnisse zeigen eine enge Korrelation des Verschleißverhaltens zu den gemessenen Werten des Elastizitätsmoduls, der Härte und der Kerbschlagzähigkeit. Eine Zunahme im Füllgrad bewirkte, dass die Steifigkeit des Materials zunahm. Daher wurde mit zunehmendem Füllgrad eine Zunahme im Elastizitätsmodul gemessen. Da die Härte den Widerstand gegen eine eindringende Kraft darstellt, ist sie mit dem elastischen Verformungsverhalten und damit mit dem Elastizitätsmodul verbunden. Daher war der Elastizitätsmodul mit der Universalhärte korrelierbar. Die Zugversuche haben gezeigt, dass mit einer Zunahme des Füllgrades bzw.

des Elastizitätsmoduls die Bruchdehnung abnahm. Diese Abnahme bedeutete eine Abnahme der Zähigkeit. Daher verhielten sich die Werte der Kerbschlagzähigkeit umgekehrt zum Modul. Da mit zunehmendem Füllgrad beobachtet wurde, dass sich – ausgenommen den Fall einer Filmbildung bei den Hämatit-Kompositen – das Verschleißverhalten verschlechterte, konnte der Verschleißkoeffizient mit dem Elastizitätsmodul korreliert werden. Damit führte eine Erhöhung des Füllgrades zu einer Verschlechterung des Verschleißverhaltens. Der Füllgrad erhöht zum einen durch eine Zunahme reagierender Oberflächenmodifikatoren deren Wechselwirkungsmöglichkeiten mit der Polyurethanmatrix, zum anderen nahm die elastische Nachgiebigkeit des Materials ab, was die Gefahr eines früheren spröden Versagens erhöht. Daher erwies sich ein niedriger Füllgrad für eine hohe Zähigkeit als geeigneter als ein hoher Füllgrad, da dadurch zum einen die Festigkeit durch ein Wechselwirken mit der Matrix gegeben war, zum anderen das Material die Zähigkeit besaß, um die auftretende Schubverformung aufnehmen zu können. Verglichen mit dem ungefüllten Polyurethan waren daher bei den niedrigen Füllgraden die Unterschiede in den Zähigkeitswerten besonders hoch.

5.5.8 Zusammenfassung und Diskussion

Eine Untersuchung der Reibungskoeffizientenkurven der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite hat gezeigt, dass diese sich in zwei stationäre Verschleißphasen einteilen ließen, welche durch eine Zunahme in der Oberflächenrauheit unterschieden wurden. Mit der Zunahme der Oberflächenrauheit nahmen auch die Reibungskoeffizientenkurven durch eine Zunahme der Reibkraftreaktionen im Kurvenverlauf zu. Dabei zeigte sich in Kap.5.5.3 (S.151), dass beide Verschleißphasen nur einen sehr geringen Unterschied im Reibungskoeffizienten aufwiesen, weshalb sich für beide Verschleißphasen ähnliche Verschleißkoeffizienten ergaben.

Zur Auswertung der linienförmigen Verschleißversuche wurde ein bilinearer Ansatz verwendet, welcher in dieser Arbeit entwickelt wurde, und mit dem es möglich war, aus dem am Ende des Versuches gemessenen Verschleißvolumens das Verschleißvolumen am Ende der ersten stationären Phase zu berechnen. Damit war es möglich, für beide Verschleißphasen einen Verschleißkoeffizienten zu ermitteln. Die Eignung dieses Verfahrens wurde in Verschleißratenversuchen verifiziert.

Die Ergebnisse der Verschleißversuche zeigten, dass die Hämatit-Komposite gegenüber den Goethit- und Magnetit-Kompositen ein unterschiedliches Verschleißverhalten bei einer Erhöhung des Füllgrades zeigten. Für die Magnetit- und Goethit-Komposite konnte mit zunehmendem Füllgrad eine Zunahme des Verschleißkoeffizienten beobachtet werden. Dagegen zeigte sich bei den Hämatit-Kompositen bei einer Füllstoffzunahme eine Abnahme im Verschleißkoeffizienten (Bild 5.98, S.172). Da sich das Verhalten der Hämatit-Komposite damit von dem der anderen Komposite unterschied, sind sie gesondert zu betrachten.

Strukturell erhöhte eine Zunahme des Partikelgehaltes die spezifische Partikeloberfläche im Komposit, an der Oberflächenmodifikatormoleküle anbinden können, woraus man eine Zunahme der Festigkeit erwartet. Dabei ist aber zu beachten, dass im Verschleißversuch die oberflächennahen Bereiche durch eine Schubbeanspruchung verformt werden. Um einer solchen Verformung widerstehen zu können, muß die Verformung im elastisch-plastischen Bereich stattfinden, ohne dabei die Versagensgrenze zu überschreiten. Nimmt der Füllgrad nun zu, nehmen die Elongationslängen der Moleküle ab, so dass früher als bei einem niedrigen Füllgrad die Belastung erreicht sein wird, bei der die Wechselwirkungskräfte zwischen Oberflächenmodifikatormolekülen und Polyurethanmatrix die äußeren Belastungen nicht mehr aufnehmen können. Das abnehmende Dehnungsvermögen der Komposite bei steigendem Füllgrad zeigte sich in den Zugversuchen, bei denen beobachtet wurde, dass bei einer Zunahme des Partikelgehaltes der Elastizitätsmodul zunahm (Bild 5.118, S.196) und die Bruchdehnung abnahm. Darüber hinaus konnte eine Abnahme der Zähigkeit mit steigendem Füllgrad in Kerbschlagbiegeversuchen gezeigt werden (Bild 5.121, S.201).

Wie bereits erwähnt, kommt es im Verschleißversuch durch die Einleitung der Schubkräfte zu einer Materialverformung. Um die erforderliche Festigkeit abschätzen zu können, welche in der ersten stationären Verschleißphase, also vor dem Aufbrechen der Oberfläche, von dem Material gefordert ist, wurden die gemessenen Zugfestigkeiten σ_B mit den Normalspannungskomponenten $\sigma_{x,II}$ und $\sigma_{x,III}$ verglichen, welche aus dem Versuch für die beiden stationären Verschleißphasen ermittelt werden konnten. Dieser Vergleich zeigte, dass sich die Probe in der stabilen ersten Verschleißphase befindet, solange die Zugfestigkeit σ_B den Wert der Normalspannungskomponente $\sigma_{x,II}$ nicht überschreitet (Bild 5.122, S.203). Dabei waren die Spannungsdifferenzen $\sigma_{x,II} - \sigma_B$ vergleichbar mit den Verschleißwegen s_{II} . Durch das Aufbrechen der Oberfläche durch Bildung einer erhöhten Rauheit nimmt die Normalspannungskomponente zu, welche als $\sigma_{x,III}$ den Wert der Zugfestigkeit überschreitet. Damit wird in der zweiten stationären Phase ein erhöhter Verschleiß ausgelöst, der sich in der Zunahme von Abriebspartikeln äußert.

Im Falle der Hämatit-Komposite wurde dagegen beobachtet, dass sich zwischen Komposit und Verschleißkugel ein Gleitfilm bildete. Nachdem die Probenoberfläche aufbrach, wurden entstehende Verschleißpartikel in die narbige Oberflächenstruktur transportiert und dort eingewalzt. Auf diese Weise wurde wieder eine Gleitfläche mit einer geringeren Rauheit geschaffen, wodurch es nicht wie bei den anderen Kompositen zu einer Zunahme der Reibkraftreaktionen kam. Dadurch kam es zu einem niedrigen Verschleißvolumen. Mit zunehmendem Füllgrad bildete sich dieser Gleitfilm stärker aus. Daher nahm das Verschleißvolumen mit zunehmendem Füllgrad ab. Es zeigte sich jedoch auch, dass der Gleitfilm instabil war, da er im

Laufe des Versuchs wieder zerstört wurde, wodurch es zu einer hohen Streuung der Messwerte des Verschleißweges der ersten stationären Phase kam.

Ein vorhergehendes Run-in über 1000 Zyklen unter einer Normallast von 1 N bewirkte bei fast allen Materialien, dass in der ersten stationären Phase längere Verschleißwege erreicht wurden. Ein umgekehrtes Verhalten wurde nur bei den Kompositen mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% und bei dem ungefüllten Polyurethan beobachtet. Im Falle des genannten Goethit-Komposits lagen die Ursachen hierfür darin, dass es in den Versuchen ohne Run-in zu Streuungen kam, welche den Meßwert des Verschleißweges zu höheren Werten verschoben. Bei dem ungefüllten Polyurethan bewirkte das vorhergehende Run-in, dass sich - im Unterschied zu den Versuchen ohne Run-in – beim Aufbringen der Normallast von 5 N der Reibungskoeffizient praktisch unmittelbar bei einem Wert von ca. $\mu = 0,45$ einstellte. Das lag daran, dass das Run-in die Rauheitspitze brach und so die Oberflächengüte der Verschleißspur erhöhte, was zwischen Verschleißkugel und Probe zu einer höheren Kontaktfläche führte. Das Run-in bewirkte also, dass der Reibungskoeffizient angehoben wurde, wodurch es auch zu höheren Reibkräften zwischen den Reibpartnern kam. Diese Belastung führte zu einem früheren Versagen des Materials, was sich in einem kürzeren Verschleißweg s_{II} gegenüber den Versuchen ohne Run-in ausdrückte. Damit wurde für die Versuche mit einem vorhergehenden Run-in ein niedrigerer bis gleich großer Verschleißkoeffizient ermittelt wie für die Versuche ohne vorhergehendes Run-in (Bild 5.114, S.188).

In den Flächenverschleißversuchen zeigte sich, dass eine partikuläre Verstärkung die Verschleißigenschaften gegenüber dem ungefüllten Polyurethan in fast allen Fällen verbessern konnte (Bild 5.117, S.193). So wurden unter Verwendung der 25 nm großen Magnetit-Partikel sowie der 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikel Verschleißkoeffizienten erzielt, welche um 21 % (Goethit, 5 Gew.-%) bis 49 % (Goethit, 20 Gew.-%) niedrigere Verschleißkoeffizienten besaßen als beim ungefüllten Polyurethan. Es zeigte sich dabei die Qualität des Dispergierzustandes als eine wichtige Einflussgröße auf das Verschleißverhalten. So wurden unter den Eisenoxid-Kompositen bei den Goethit-Kompositen mit den 200 nm·300 nm großen Partikeln die besten Dispergierzustände gefunden. Dementsprechend wurde hier auch das beste Verschleißverhalten beobachtet, da durch den guten Dispergierzustand eine hohe spezifische Oberfläche angeboten wurde, an welche die Oberflächenmodifikatoren angreifen konnten, um mit Partikeln und Polymermatrix wechselzuwirken. Die Magnetite zeigten zwar auch Agglomerationen, besaßen aber aufgrund ihrer kleinen Primärpartikelgröße von 25 nm trotzdem noch eine große spezifische Oberfläche, um eine gute Wechselwirkung mit der Polymermatrix aufzubauen, was sich ebenfalls in einem niedrigen Verschleißkoeffizienten ausdrückte. Dagegen führte ein schlechter Dispergierzustand bei den Kompositen mit den 100 nm·400 nm großen Partikeln zur Bildung eines hohen Verschleißvolumens, deren Mittelwerte bei 10 und

20 Gew.-% Füllgrad den Wert des ungefüllten Polyurethans übertrafen. Da es sich hierbei um Partikel mit einer gegenüber den Magnetiten großen Primärpartikelgröße handelte, d.h. einer hierzu relativ kleinen spezifischen Partikeloberfläche, kam es durch die Agglomeration zu einer Reduzierung der spezifischen Oberfläche, was die Anbindungsmöglichkeiten des Oberflächenmodifikators an die Partikel weiter einschränkte. Dadurch konnten auf der einen Seite weniger Modifikatormoleküle an die Partikel anbinden, zum anderen nahmen dadurch die Wechselwirkungen der Modifikatormoleküle mit der Polyurethanmatrix ab. Die Abnahme der Wechselwirkungen reduzierte den Verstärkungseffekt durch die Partikel, was zu einem schlechten Verschleißverhalten führte. Bei den Hämatit-Kompositen mit den 100 nm·800 nm großen Partikeln führte ein schlechter Dispergierzustand ebenfalls zu geringen Wechselwirkungsmöglichkeiten mit der Matrix, welche durch die Größe der Partikel gegenüber den Goethit-Kompositen mit den 100 nm·400 nm großen Partikeln weiter herabgesetzt wurden. Aufgrund einer Gleitfilmbildung, welche bei den Hämatit-Kompositen beobachtet wurde, kam es aber nicht zu der starken Abriebsbildung wie bei den Goethit-Kompositen, sodass hier ein geringerer Verschleiß entstand.

Die Ergebnisse zeigen, dass es durch die Verwendung von Eisenoxiden in einer Polyurethanmatrix möglich war, das Verschleißverhalten der Komposite gegenüber dem ungefüllten Polyurethan zu verbessern. Hierbei erwiesen sich eine kleine Partikelgröße und ein guter Dispergierzustand als wichtige Einflussfaktoren.

Da in allen Versuchen die Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator verwendet wurde, stellte sich nun die Frage, in welcher Weise durch andere Oberflächenmodifikatoren das Verschleißverhalten der Komposite beeinflusst werden kann. Da die kleinen Magnetit-Partikel bereits gute Ergebnisse liefern konnten, jedoch noch einen unzureichenden Dispergierzustand aufwiesen, soll im nachfolgenden Kapitel der Frage nachgegangen werden, ob sich durch die Wahl des Oberflächenmodifikatorsystems der Dispergierzustand verbessern ließe.

5.5.9 Oberflächenmodifikatorvariation an Magnetit

Die Ergebnisse aus Kap.5.5.4 - 5.5.8 zeigten, dass zur Erzielung eines guten Verschleißverhaltens sowohl eine hohe spezifische Partikeloberfläche als auch ein guter Dispergierzustand notwendig sind. Da gefunden wurde, dass die Magnetit-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 25 nm und einer spezifischen Partikeloberfläche von 194,3 m²/g aufgrund von Agglomerationen noch nicht voll dispergiert vorlagen, sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, ob sich durch die Wahl eines geeigneteren Oberflächenmodifikatorsystems ein besserer Dispergierzustand schaffen ließe, um damit das Verschleißverhalten zu verbessern.

Untersucht wurden 5 Oberflächenmodifikatoren. Dabei handelte es sich um die vier bifunktionellen Silane Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS), Glycidylloxypropyltrimethoxysilan

(GPTMS), Isocyanatopropylethoxysilan (IPTES) und 4-Aminobutyltriethoxysilan (ABTES). Diese Silane wurden gewählt, da sie zum einen in der Lage sind, durch Kondensationsreaktionen mit den OH-Funktionen der Partikel zu reagieren, zum anderen bieten ihre funktionellen Gruppen gute Angriffspunkte für die Polyurethanmatrix. Aufgrund von guten Erfahrungen, welche das Institut für Neue Materialien mit der Trioxadecansäure (TODS) als Oberflächenmodifikator zur Anbindung von Nanopartikeln an deren umgebende Matrix gewinnen konnte, wurde diese als Referenz beibehalten.

Die Herstellung der Prüfkörper beinhaltete folgende Verfahrensschritte: Um die Nanopartikel homogen in der polymeren Matrix zu dispergieren, müssen sie derart oberflächenmodifiziert werden, dass einerseits eine Agglomeration der Partikel untereinander vermieden wird, andererseits muss gleichzeitig eine möglichst gute Anbindungsmöglichkeit an die sie umgebende Matrix hergestellt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde im Knetter ein hochkonzentriertes Masterbatch (Feststoffgehalt >80 Gew.-%) hergestellt. Es besteht aus einem Polyol als Lösungsmittel, den Nanopartikeln und den Oberflächenmodifikatoren.

Anschließend an die Modifizierung erfolgte unter Anwendung von Mörsermühle und Dreiwalzenstuhl eine homogene Einarbeitung der hochkonzentrierten Paste in das von der Fa. Bayer zur Verfügung gestellte Polyolgemisch K55 / K30, um den Feststoff auf 40 Gew.-% zu verdünnen. Das nanopartikelhaltige Polyol wurde an die Fa. Bayer versandt, wo es nach entsprechender Verdünnung unter Verwendung eines Standardisocyanats K88 im Verhältnis Isocyanat : Polyol = 1,25 : 1 zu Polyurethan-Kompositen vernetzt wurde.

Zur Herstellung der Probekörper wurde folgendermaßen vorgegangen: Das füllstoffhaltige Polyolgemisch wurde zunächst unter Rühren bei 130 °C im Vakuum für ca. ½ h entgast. Das Polyisocyanat wurde separat unter Rühren bei 50 °C im Vakuum für ca. ½ h entgast. Beide Gemische wurden in den berechneten Mengenverhältnissen vermischt und dann ebenfalls unter Rühren bei 25 °C ca. 5 min im Vakuum entgast. Nach Abstellen des Rührers und Entweichen der letzten Gasperlen und vor Erreichen einer beginnenden Verfestigung wird das noch flüssige Gemisch in eine geeignete Form gegossen, in trockener Atmosphäre ca. ½ h bei Raumtemperatur an der Luft stehen gelassen und dann im Trockenschrank 24 h bei 85 °C getempert. Über spanabhebende Verfahren (Drehen, Fräsen) erfolgte am INM die Herstellung der Probekörper.

5.5.10 Untersuchung des Dispergierzustandes der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite

Zum Einfluss der Anbindung der Magnetit-Pulver an die Polyurethanmatrix wurden 5 verschiedene Oberflächenmodifikatoren untersucht. Als Partikelart wurde nanokristalliner Magnetit der Größe 25 nm verwendet, da sich mit ihm in den Versuchen der Partikelgrößenvaria-

tion (Kap.5.5.4 und Kap.5.5.5) sehr gute Ergebnisse erzielen ließen. Der Füllstoffgehalt betrug 10 Gew.-%.

Als Oberflächenmodifikatoren wurden die vier Silane Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTMS), 4-Aminobutyltriethoxysilan (ABTES), Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES) und Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) sowie als Referenz eine mit Trioxadecansäure (TODS) modifizierte Probe untersucht.

Tabelle 5.17 fasst die betrachteten Oberflächenmodifikatoren zusammen. Gleichzeitig sind dabei die arithmetischen Mittenrauhwerte R_a der jeweiligen Komposite angegeben.

Tabelle 5.17: Verwendete Oberflächenmodifikatoren und arithmetische Mittenrauheitswerte R_a der jeweiligen Komposite.

Oberflächenmodifikator	Arith.Mittenrauhwert R_a [μm]
Aminopropyltrimethoxysilan	0,15
Isocyanatopropyltriethoxysilan	0,14
Glycidylxypropyltrimethoxysilan	0,12
4-Aminobutyltriethoxysilan	0,24
Trioxadecansäure	0,04

Der Dispergierzustand der Partikel wurde im Transmissionselektronenmikroskop untersucht (Bild 5.123 a – Bild 5.123 e). Es zeigte sich bei allen Oberflächenmodifikatoren eine deutliche Neigung zur Agglomeratbildung. Diese Neigung fiel für die mit ABTES und GPTMS modifizierten Komposite besonders stark aus, bei denen sich Agglomerate bis über 900 nm Größe bildeten. Der beste Dispergierzustand ließ sich mit dem mit APTMS modifizierten Komposit erzielen, deren Agglomerate eine Größe zwischen 200 und 400 nm besaßen. Unter Verwendung von mit IPTES modifizierten Partikeln wurden Agglomerate der Größe von 600 nm gefunden. Die Größen der Agglomerate in dem mit TODS modifizierten Komposit betragen 1000 bis 1500 nm.

Aufgrund der Agglomerationsneigung, welche sich trotz des Knetprozesses während der Herstellung der Komposite ausbildete, mußte in den Versuchen mit Einbußen in einem guten Verschleißverhalten gerechnet werden, welche sich in der Länge und Streubreite des Verschleißweges äußern würden. Da es sich zudem bei jedem Komposit um ein Stoffsystem handelt, welches von den anderen Kompositen nicht wie bei der Variation des Partikelgehaltes durch die Variation eines einfachen Parameters abgeleitet werden kann, ist zu erwarten, dass nicht alle Ergebnisse des Reibungskoeffizienten, Verschleißweges und Verschleißvolumens denselben Trendverlauf in Abhängigkeit des Oberflächenmodifikators zeigen werden.

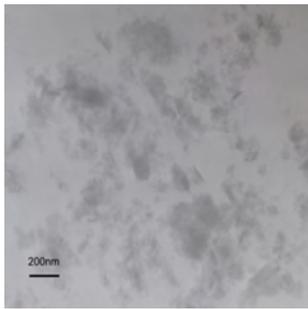


Bild 5.123 a): Oberflächenmodifikator: APTMS
Agglomeratgröße: 200 bis 400 nm.
Länge des Maßstabs: 200 nm.

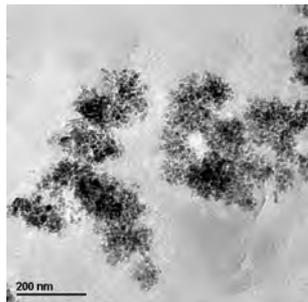


Bild 5.123 b): Oberflächenmodifikator: IPTES
Agglomeratgröße 550 bis 600 nm.
Länge des Maßstabs: 200 nm.

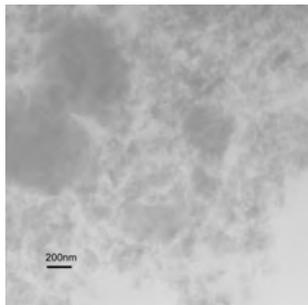


Bild 5.123 c): Oberflächenmodifikator: GPTMS
Agglomeratgröße: 200 bis 700 nm.
Länge des Maßstabs: 200 nm.

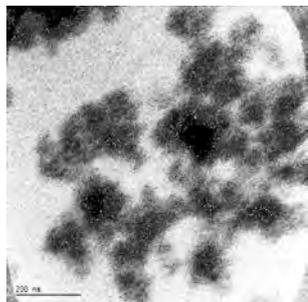


Bild 5.123 d): Oberflächenmodifikator: ABTES
Agglomeratgröße: 750 bis 950 nm.
Länge des Maßstabs: 200 nm.

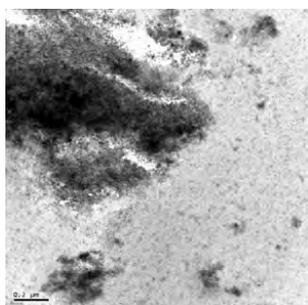


Bild 5.123 e): Oberflächenmodifikator: TODS
Agglomeratgröße 1000 bis 1500 nm.
Länge des Maßstabs: 200 nm.

Bild 5.123: TEM-Aufnahmen der Polyurethan-Magnetit-Komposite, deren Partikel mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren modifiziert wurden. Die jeweiligen Oberflächenmodifikatoren sind rechts neben den Bildern angegeben.

5.5.11 Linienförmiger Verschleiß der Magnetit-Proben in Abhängigkeit vom Oberflächenmodifikator

An Proben mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicke von 4 mm wurden in einem Tribometer der Fa. CSEM Gleitverschleißversuche durchgeführt. Als Verschleißpartner wurde eine Stahlkugel aus 6Cr100 und einem Durchmesser von 4 mm verwendet. Die Normalkraft betrug 5 N, der Reibradius betrug 8 mm. Über eine Versuchsdauer von 10.000 Zyklen wurde dabei die Reibungskoeffizientenkurve aufgezeichnet.

Bild 5.124 zeigt die Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} der untersuchten Magnetit-Komposite für die beiden beobachteten stationären Verschleißphasen. Daraus geht hervor, dass in der dargestellten Reihung der Oberflächenmodifikatoren die Komposite mit den Oberflächenmodifikatoren TODS, APTMS und IPTES einen von $\mu_{II} = 0,56$ bis 0,15 abnehmenden Reibungskoeffizienten besaßen. Die Komposite mit den Oberflächenmodifikatoren GPTMS und ABTES wiesen dagegen ein μ_{II} auf gleichem Niveau auf, deren Werte 0,28 bzw. 0,3 betragen. Der Reibungskoeffizient der zweiten stationären Phase, μ_{III} , zeigte einen Verlauf von 0,61 für das mit TODS modifizierte Komposit, welcher auf 0,5 für das mit ABTES modifizierte Komposit abnahm. Die Reibungskoeffizienten des ungefüllten Polyurethans betragen $\mu_{II} = 0,15$ bzw. $\mu_{III} = 0,49$. Eine Zunahme in der Differenz der beiden Reibungskoeffizienten ließ auf einen zunehmenden Oberflächeneinfluss durch eine sich verändernde Rauheit während des Versuches schließen, welche gut ausgeprägt für die Komposite mit den Oberflä-

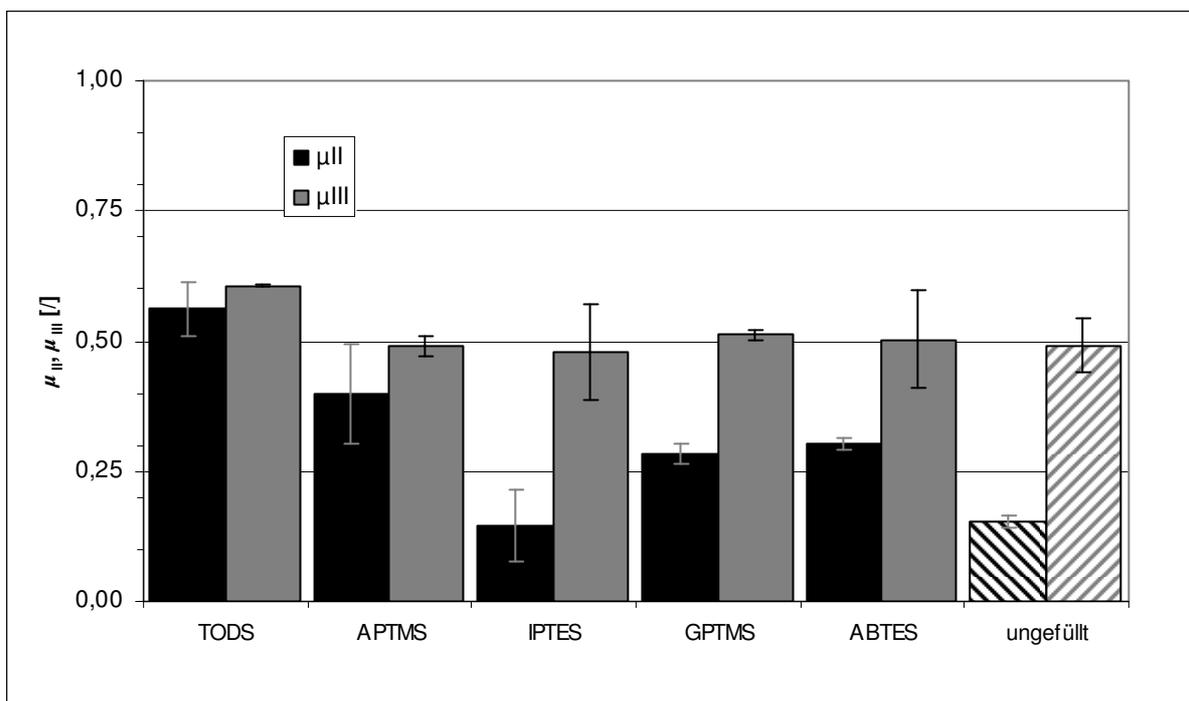


Bild 5.124: Reibungskoeffizienten der Magnetit-Polyurethan-Komposite und des ungefüllten Polyurethans bei Variation des Oberflächenmodifikators.

chenmodifikatoren IPTES, GPTMS und ABTES sowie für das ungefüllte Polyurethan zu erkennen ist.

In Bild 5.125 sind die Verschleißwege s_{II} der ersten stationären Phase über den verwendeten Oberflächenmodifikatoren dargestellt. Der Verschleißweg des mit TODS modifizierten Komposits betrug $s_{II} = 46$ m. Die Verschleißwege der Komposite mit den Oberflächenmodifikatoren APTMS und IPTES zeigten eine Abnahme des Verschleißweges von 53 auf 30 m. Dagegen zeigten die beiden Komposite mit den Oberflächenmodifikatoren GPTMS und ABTES im Verschleißweg ähnliche Werte von 36 bzw. 41 m. Der höchste Wert für den Verschleißweg s_{II} wurde von dem ungefüllten Polyurethan erreicht, dessen Verschleißweg $s_{II} = 223$ m betrug.

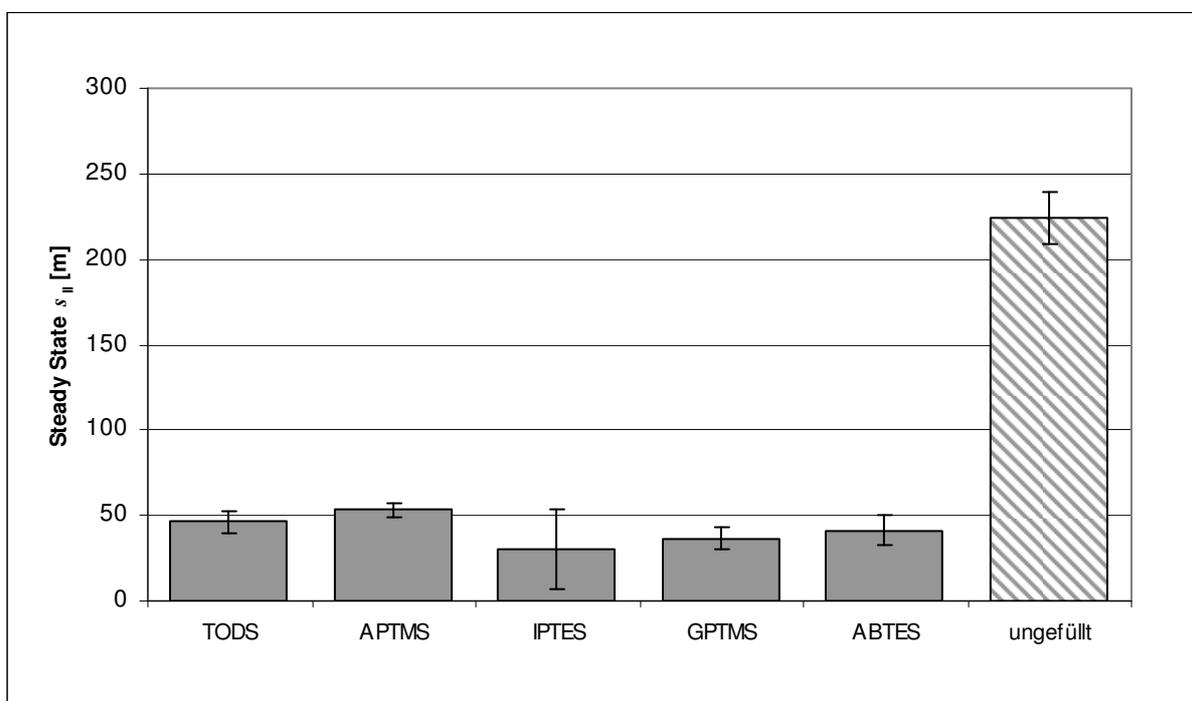


Bild 5.125: Verschleißwege s_{II} der ersten stationären Phase der Magnetit-Polyurethan-Komposite und des ungefüllten Polyurethans bei Variation des Oberflächenmodifikators.

Ein abnehmender Reibungskoeffizient der APTMS- und IPTES-Komposite korreliert mit einer Abnahme des Verschleißweges. Ebenso äußerte sich bei den Kompositen mit den Modifikatoren GPTMS und ABTES ein gleichbleibender Reibungskoeffizient in einem gleichbleibenden Verschleißweg. Betrachtet man hierzu nun die Dispergierzustände der Komposite, so findet man für das IPTES Agglomeratgrößen von 550 nm bis 600 nm, wogegen diese unter Verwendung des APTMS 200 bis 400 nm betragen. Durch den schlechteren Dispergierzustand des IPTES erhält man daraus einen Hinweis auf den kürzeren Verschleißweg gegenüber dem ABTES. Eine Zunahme der Agglomerate bewirkte auch Instabilitäten im Verschleißverhalten, weshalb es bei den mit IPTES modifizierten Proben zu einer sehr hohen Streuung der Messwerte von s_{II} gekommen ist. Zudem besaß das APTMS kleinere Seitenketten als

das IPTES. Die Länge der Seitenketten erhöht die Polarität des Modifikators. Eine Erhöhung der Polarität hat aber zur Folge, dass die Bindungsenergie der Partikel durch eine abnehmende Differenz zwischen polarer OH-Gruppe und unpolaren Kohlenstoff-Gruppen des Modifikatormoleküls kleiner wird. Daher besitzen Modifikatormoleküle mit kürzeren Seitenketten eine höhere Bindungsenergie mit dem Partikel als Modifikatoren mit langen Seitenketten. Weiterhin ist das APTMS in der Lage über zwei kovalente Bindungen an das Polyurethan anzukoppeln, wogegen das IPTES mit einer Doppelbindung an das Polyurethan anbindet. Dadurch kann das APTMS in eine bessere Wechselwirkung mit der Polyurethanmatrix treten als das IPTES. Die Diskussion zum Verhalten der mit GPTMS und ABTES modifizierten Moleküle wird unter Hinzunahme der ermittelten Verschleißvolumina in Bild 5.126 verdeutlicht werden.

In Bild 5.126 sind die Verschleißvolumina W_V , welche für die Komposite ermittelt wurden, über dem Verschleißweg s_{II} aufgetragen dargestellt. Mit Hilfe der Verschleißvolumina am Ende des Versuchs wurde beim Übergang von der ersten in die zweite stationäre Phase unter Verwendung der in dieser Arbeit hergeleiteten Beziehung $W_{V,II} = W_V \cdot s_{III} / s_{ges}$ (Gl. (2), S.37) das Verschleißvolumen am Ende der ersten stationären Phase berechnet.

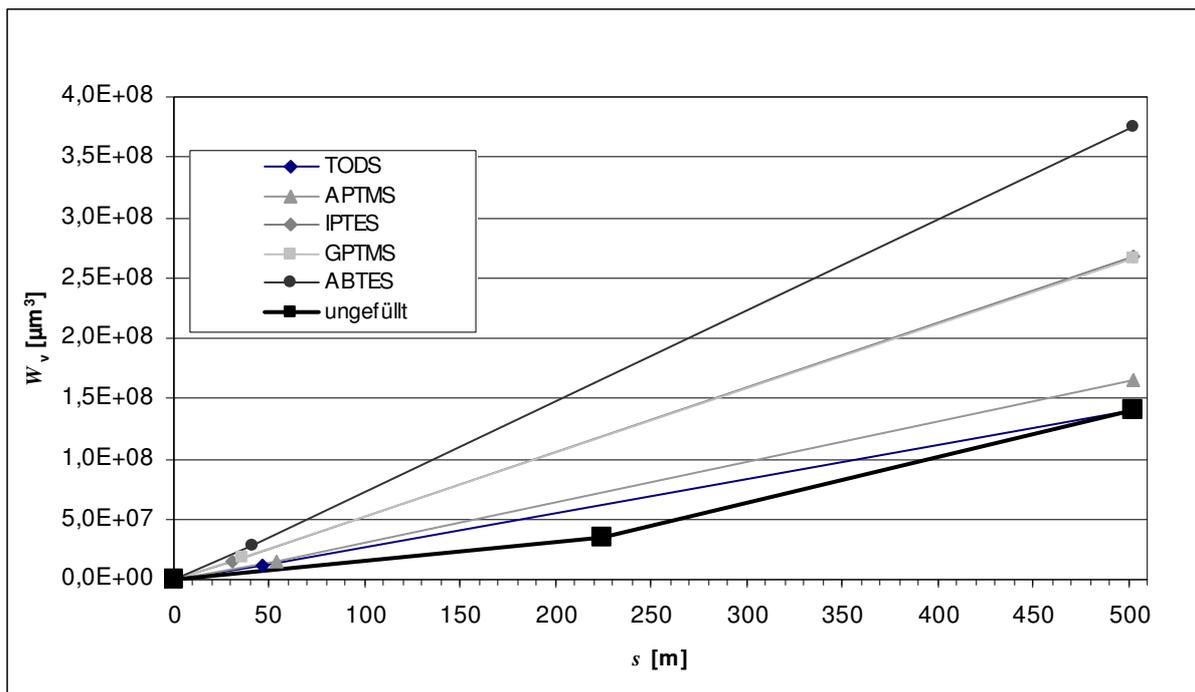


Bild 5.126: Verschleißvolumina der untersuchten Komposite und des ungefüllten Polyurethans.

Bild 5.126 zeigt deutlich den Einfluß des Oberflächenmodifikators auf das Verschleißvolumen. So wurde unter Verwendung von Trioxadecansäure das niedrigste Verschleißvolumen mit $W_V = 1,4 \cdot 10^8 \mu\text{m}^3$ ermittelt. Ebenfalls niedrige Werte wurden durch eine Oberflächenmodifizierung mit APTMS erzielt ($W_V = 1,6 \cdot 10^8 \mu\text{m}^3$). Dagegen wurden deutlich höhere Werte für die Komposite, welche mit IPTES und GPTMS modifiziert wurden, gefunden. Beide Kompo-

site zeigten dabei eine gleiche Verschleißfestigkeit, da für beide ein W_V -Wert von $2,7 \cdot 10^8 \mu\text{m}^3$ ermittelt wurde. Das schlechteste Verschleißverhalten wurde an den mit ABTES modifizierten Kompositen beobachtet, deren Verschleißvolumen $W_V = 3,8 \cdot 10^8 \mu\text{m}^3$ betrug.

Für das ungefüllte Polyurethan ließ sich ein sehr geringes Verschleißvolumen ermitteln, welches in der ersten stationären Verschleißphase eine niedrigere Verschleißrate zeigte als in der zweiten Phase. Das am Ende des Versuchs gemessene Verschleißvolumen $W_{V,\text{ges}}$ entsprach dem des mit TODS modifizierten Komposits. Gegenüber dem ungefüllten Polyurethan besaß dieses Komposit eine Verschleißrate, welche über den gesamten Versuchsverlauf konstant war und einen niedrigeren Wert als diejenige des ungefüllten Polyurethans in der zweiten stationären Phase hatte. Das bedeutete, das bei längeren Verschleißwegen als die im Versuch durchgeführten 10.000 Zyklen für das Komposit ein niedrigeres Verschleißvolumen zu erwarten war als für das ungefüllte Polyurethan, da es bei Versuchsende zu einem Schnittpunkt der Verschleißvolumenkurven der beiden Stoffsysteme gekommen ist.

Die oben angeführte Diskussion zu den strukturellen Eigenschaften der mit APTMS und IPTES modifizierten Komposite läßt sich nun auf die Ergebnisse zum Verschleißvolumen erweitern. Die genannten Gründe, welche für das APTMS bessere Verschleißigenschaften als für das IPTES herausstellen – besserer Dispergierzustand, kürzere Seitenketten, 2 kovalente Bindungen an das Polyurethan – erklären im Bild 5.126 das niedrigere Verschleißvolumen des mit diesem Modifikator modifizierten Komposits.

Eine Untersuchung der Strukturen der Modifikatoren GPTMS und ABTES liefert mit Bild 5.126 übereinstimmende Ergebnisse. Zur Charakterisierung des Verschleißverhaltens dieser Komposite war neben dem Verschleißweg aus Bild 5.125 die Betrachtung des Verschleißvolumens erforderlich, da für beide Komposite gleiche Wege für den Verschleißweg festgestellt wurden. Der Verlauf des Verschleißvolumens zeigt darüber hinaus, dass das Komposit mit dem Modifikator ABTES eine größere Verschleißrate besitzt als das Komposit, welches mit GPTMS modifiziert wurde. Dieses Verhalten ist durch den schlechteren Dispergierzustand des ABTES mit Agglomeratgrößen von 750 bis 950 nm gegenüber 200 bis 700 nm des GPTMS zu erklären, da dadurch die spezifische Oberfläche abnahm und daher weniger Angriffsfläche für die Oberflächenmodifikatoren zur Verfügung stand. Diese Agglomeratgrößen waren zudem auch größer als diejenigen der Modifikatoren APTMS und IPTES, welche daher auch niedrigere Verschleißvolumina besaßen als die mit GPTMS und ABTES modifizierten Komposite. Darüber hinaus besaß das GPTMS kürzere Seitengruppen als das ABTES, wodurch die Bindung des Modifikators an das Partikel verbessert werden konnte, da durch die geringere Differenz der Polarität zwischen polarer OH-Gruppe und unpolarem Modifikator größer wurde.

Trotz großer Agglomerate von 1000 bis 1500 nm Größe wies das mit Trioxadecansäure modifizierte Komposit unter allen Kompositen das niedrigste Verschleißvolumen auf. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Trioxadecansäure an das Partikel mit einem Kohlenstoffatom anbindet, wogegen die Silane mit einem Siliziumatom die Bindung zum Partikel herstellten. Kohlenstoff besitzt eine sehr viel höhere Elektronegativität ($EN = 2,55$) als das Silizium ($EN = 1,9$). Durch die Bindung an den Sauerstoff ($EN = 3,44$) wird durch den Kohlenstoff durch eine kleinere Differenz der Elektronegativitäten eine stärkere Bindungsenergie hergestellt als durch eine Silizium-Sauerstoff-Bindung. Darüber hinaus weist die Trioxadecansäure keine Seitenketten auf, wodurch ihre Hydrophobizität erhöht wird, was sich in einer stärkeren Bindung an das Partikel ausdrückt. Ein weiterer, aber aufgrund der geringen Größe der Moleküle gegenüber den Partikeln eher sekundären Grund kann sein, dass die Trioxadecansäure durch ihre drei C-C-Gruppen eine längere und damit flexiblere Kette besaß als das APTMS.

Die Ergebnisse zeigten im Verschleißweg und im Verschleißvolumen für das ungefüllte Polyurethan gegenüber den Kompositen sehr gute Verschleißigenschaften. Da es sich im Verschleißversuch um eine zyklisch wiederkehrende Schubbeanspruchung handelte, bedeutete dies eine lokale Einbringung von Schubenergie, die in dem Material eine Verformung hervorrief. Um dieser Verformung widerstehen zu können, erforderte dies von dem Material die Fähigkeit, diese Verformung weitgehend elastisch aufnehmen zu können, um sich nach der Belastung wieder elastisch rückverformen zu können. Diese elastische Verformbarkeit wird in einem Polymer durch lange Ketten ermöglicht, welche eine hohe elastische Elongation zulassen. In einem Komposit ist diese Elongationslänge durch die Existenz der Partikel gegenüber einem ungefüllten Polymer eingeschränkt, da die Partikel als zusätzliche Netzknoten im polymeren Netzwerk wirken. Dagegen läßt ein ungefülltes Material größere Elongationen der Moleküle zu, da zwischen den Ketten keine Partikel eingebaut sind. Damit ist das Polymer in der Lage, höhere elastische Schubverformungen aufzunehmen. Diese Eigenschaft zeichnete das ungefüllte Polyurethan für seine guten Verschleißwerte aus. Will man durch die Verwendung von Partikeln die Verschleißigenschaften verbessern, so ist es erforderlich, dass die Wechselwirkungskräfte des Oberflächenmodifikators zum Partikel sowie zur Polyurethanmatrix so hoch sind, dass sie zum einen die bei der Elongation der Ketten auftretenden Kräfte aufnehmen können, zum anderen müssen die Ketten selbst aber so elastisch sein, dass ihre plastische Verformung durch die Elongation möglichst vermieden wird, um eine Spannungsakkumulation gering zu halten. Dieses Ziel konnte durch die Verwendung der Trioxadecansäure und dem Silan Aminopropyltrimethoxysilan erreicht werden, dagegen erwiesen sich die Silane Glycidylxypropylmethoxysilan, Isocyanatpropylethoxysilan und 4-Aminobutyltriethoxysilan als Modifikatoren für eine Anbindung der Magnetit-Partikel an das Polyurethan als nicht geeignet.

Aus Tabelle 5.18 ist ersichtlich, dass die Werte der Verschleißkoeffizienten in der gleichen Reihenfolge TODS, APTMS, GPTMS, IPTES und ABTES zunahmten wie die Verschleißvolumina. Diese Werte bestätigten daher die Ergebnisse aus Bild 5.126. Danach ließen sich für die Silane in der ersten stationären Phase ansteigende Verschleißkoeffizienten zwischen $k_{s,II} = 58,7$ bis $137,2 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ feststellen. In der zweiten stationären Phase lagen sie zwischen $k_{s,III} = 66,5$ und $150,5 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$. Eine Betrachtung der gewichteten Verschleißkoeffizienten $k_{s,a}$ zeigte Werte zwischen $65,7$ und $149,4 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$. Da die Verschleißwege s_{II} relativ kurz gegenüber dem Weg s_{III} ausfielen, lagen die Werte von $k_{s,III}$ und $k_{s,a}$ eng beieinander. Das mit Trioxadecansäure oberflächenmodifizierte Komposit zeichnete sich gegenüber den mit Silanen modifizierten Kompositen durch einen sehr niedrigen Verschleißkoeffizienten von $k_{s,II} = 51,0 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ bzw. - bei einer Gewichtung auf die Verschleißwege s_{II} und s_{III} - von $k_{s,a} = 56,2 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ aus.

Tabelle 5.18: Verschleißkoeffizienten der beiden stationären Phasen II und III und des gewichteten Verschleißkoeffizienten $k_{s,a}$ für die Magnetit-Polyurethan-Komposite mit einer Primärpartikelgröße von 25 nm und unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% sowie für ein ungefülltes Polyurethan.

Oberflächenmodifikator	$k_{s,II}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]	$k_{s,III}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]	$k_{s,a}$ [$\mu\text{m}^3/\text{Nmm}$]
TODS	51,0	56,7	56,2
APTMS	58,7	66,5	65,7
IPTES	100,3	107,2	106,8
GPTMS	98,6	106,9	106,3
ABTES	137,2	150,5	149,4
ungefüllt	32,0	76,0	55,9

Tabelle 5.18 zeigt neben den Kompositen auch das ungefüllte Polyurethan, für welches mit $32,0 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ der niedrigste Verschleißkoeffizient gefunden wurde. Aufgrund der langen Verschleißwege s_{II} von 223 m in der ersten stationären Phase, welche von den Magnetit-Kompositen nicht erreicht wurden, erwies das ungefüllte Material eine hohe Verschleißbeständigkeit, welche auch in den Werten von $k_{s,III}$ mit $76,0 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ und $k_{s,a}$ mit $55,9 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{Nmm}}$ zum Ausdruck kam.

Die Universalhärten HU (Bild 5.127) zeigten für die silanisierten Komposite in der Reihenfolge APTMS, IPTES, GPTMS und ABTES eine zunehmende Universalhärte HU von 139 bis 158 MPa. Damit konnte durch den Einfluss des Oberflächenmodifikators der Härtewert gegenüber dem ungefüllten Polyurethan um 13 % erhöht werden. Wurde als Oberflächenmodifikator Trioxadecansäure verwendet, so betrug der Wert der Universalhärte 146 MPa. Das ungefüllte Polyurethan besaß einen Härtewert von 139 MPa.

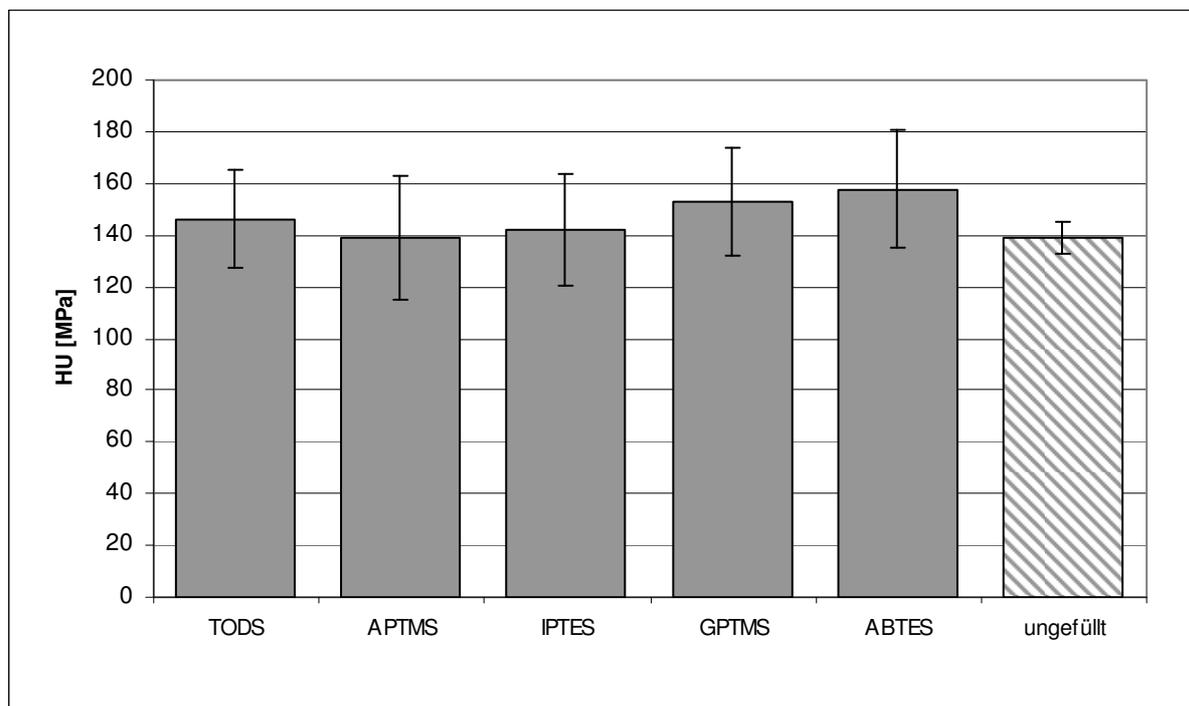


Bild 5.127: Universalhärten HU der Magnetit-Komposite bei Variation des Oberflächenmodifikators und des ungefüllten Polyurethans.

Vergleicht man nun die Ergebnisse der Härtewerte mit den Werte des Verschleißvolumens in Bild 5.126 und den Verschleißkoeffizienten in Tabelle 5.18, so erkennt man für die silanisierten Komposite, dass mit zunehmender Härte der Verschleiß zunahm. Strukturell ist aus den Härteunterschieden zu schließen, dass die verwendeten Oberflächenmodifikatoren den Aufbau der Vernetzungsdichte unterschiedlich beeinflussten. Danach nahm die Vernetzungsdichte in der in Bild 5.127 gezeigten Reihenfolge der Silane APTMS, IPTES, GPTMS und ABTES zu. Gleichzeitig kam es in den Kompositen zu einer Abnahme der Wechselwirkungskräfte der Oberflächenmodifikatoren zur Polyurethanmatrix, wodurch die Komposite spröder wurden. Dadurch konnten sie bei zunehmender Härte weniger Schubenergie im Verschleißversuch absorbieren. Betrachtet man sich demgegenüber die Härtewerte für das mit Trioxadecansäure modifizierte Komposit und das ungefüllte Polyurethan, so sieht man hier ein geringeres Härteniveau als für die silanisierten Komposite, was darauf hinweist, dass diese beiden Materialien so eingestellt waren, dass im Verschleißversuch die Wechselwirkungskräfte die Schubverformung weitgehend durch elastische Dehnung absorbieren konnten.

5.5.12 Zusammenfassung und Diskussion

Mit dem Ziel, den Dispergierzustand des mit nanopartikulären Eisenoxiden verstärkten Polyurethans zu verbessern und damit den Verstärkungseffekt bei Verschleißbeanspruchung verbessern zu können, wurden 5 Oberflächenmodifikatorsysteme untersucht. Als Partikelsystem wurde sphärischer Magnetit mit einer Partikelgröße von 25 nm ausgewählt, da diese Partikel bereits im Kap.5.5.4 und 5.5.5 gute Ergebnisse erzielen konnten. Die untersuchten Modifikatorsysteme waren die Silane Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS), Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES), Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) und 4-Aminobutyltriethoxysilan (ABTES). Als Referenzsystem diente Trioxadecansäure (TODS). Die Ergebnisse wurden mit denen des ungefüllten Polyurethans verglichen.

Die Stoffsysteme wurden im Ball-on-Disk-Test unter einer Normallast von 5 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 10 cm/s während einer Versuchsdauer von 10.000 Zyklen geprüft. Dabei wurde die Reibkoeffizientenkurve aufgenommen, welche anschließend analysiert wurde. Die Versuche lieferten an Messdaten den Reibungskoeffizienten μ_{II} und μ_{III} für die erste und zweite stationäre Phase, den Verschleißweg s_{II} der ersten stationären Phase und das Verschleißvolumen W_V .

Zur Interpretation der Ergebnisse konnten drei strukturelle Eigenschaften gefunden werden: die Qualität des Dispergierzustands, die Länge der Seitenketten, welche die Polarität beeinflussen und die Anzahl der Anbindungen des Modifikatormoleküls an das Polyurethan, welche die Wechselwirkungsmöglichkeiten mit der Polyurethanmatrix beeinflussen. Im Vergleich der Silane mit der Trioxadecansäure ist zudem zu beachten, mit welchem Atom der Modifikator an das Partikel anbindet, da die Elektronegativität die Bindungsenergie beeinflusst. Bei den Silanen ist dieses Atom ein Siliziumatom, bei der Trioxadecansäure ist es ein Kohlenstoffatom.

Ein schlechter werdender Dispergierzustand bzw. Agglomeration bedeutete eine Abnahme der Möglichkeit zur Ausbildung eines homogenen Netzwerkes. Mit einer Abnahme der an die Partikel anbindenden Modifikatoren nahm daher der Verstärkungseffekt ab, da weniger Bindungen zwischen Partikel und Polyurethanmatrix bestanden. Ein schlechter werdender Dispergierzustand wirkte sich daher in einer Abnahme des Verschleißweges s_{II} und damit in einer Zunahme des Verschleißvolumens aus. In gleicher Weise beeinflusste eine Zunahme der Seitenkettenlängen das Verschleißvolumen, da eine Zunahme der Seitenkettenlänge die Polarität des Modifikatormoleküls erhöhte. Diese Zunahme verringerte jedoch die Differenz zwischen der Polarität des Modifikators und des Partikels, wodurch sich die Bindungsenergie verringerte. Daher bedeuteten kurze Seitenketten des Modifikators eine höhere Bindungsenergie mit dem Partikel. Die Zunahme der Anzahl an Anbindungsmöglichkeiten eines Modi-

fikatormoleküls an die Polyurethanmatrix verstärkte die Wechselwirkungsmöglichkeiten des Oberflächenmodifikators mit Partikeln und Matrix und damit den Verstärkungseffekt.

Die Untersuchung des Dispergierzustandes der silanisierten Komposite hat ergeben, dass die Agglomeratgröße in der Reihenfolge der Modifikatoren APTMS, IPTES, GPTMS und ABTES zunahm. Der Erwartung entsprechend konnte in der gleichen Reihenfolge eine Zunahme des Verschleißvolumens beobachtet werden. Dagegen ließ sich für die Verschleißwege eine Korrelation des Dispergierzustandes alleine nicht anwenden, da zum einen das mit IPTES modifizierte Komposit den niedrigsten Verschleißweg besaß, zum anderen die beiden Komposite mit den Modifikatoren GPTMS und ABTES praktisch gleich lange Verschleißwege besaßen. So konnte in den gegenüber dem GPTMS längeren Seitenketten des IPTES und in der Doppelbindung anstelle von zwei Bindungen des ABTES an die Polyurethanmatrix die Ursache für den geringeren Verstärkungseffekt des IPTES gefunden werden.

Aufgrund gleicher Verschleißwege zeigten erst die Ergebnisse des Verschleißvolumens, dass das mit ABTES modifizierte Komposit eine geringere Verschleißfestigkeit besaß als das mit GPTMS modifizierte Komposit. Ursache hierfür war eine stärkere Agglomeration des ABTES. Demnach bewirkte der bessere Dispergierzustand bessere Materialeigenschaften für ein gutes Verschleißverhalten als er durch die zwei Anbindungsmöglichkeiten des ABTES an das Polyurethan erreicht werden konnte. Dem Dispergierzustand entsprechend nahm der Verschleißkoeffizient $k_{s,II}$ mit abnehmender Dispergierqualität von 58,7 (APTMS) auf $137,2 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ (ABTES) zu.

Das gute Verschleißverhalten, welches unter Verwendung der Trioxadecansäure gefunden wurde, ist auf die Partikelbindung durch ein Kohlenstoffatom anstelle eines Siliziumatoms zurückzuführen. Trotz ihrer hohen Agglomerationsneigung war die Trioxadecansäure damit in der Lage, dem Komposit ein niedrigeres Verschleißvolumen W_V zu verleihen als es bei den silanisierten Kompositen gefunden wurde. Damit besaß es auch einen niedrigeren Verschleißkoeffizienten $k_{s,II}$ als die übrigen Komposite, welcher $51 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$ betrug. Verglichen mit den Silanen stellten sich die mit TODS und APTMS modifizierten Komposite als gleichwertig heraus.

Für das ungefüllte Polyurethan wurde nach 10.000 Zyklen ein Verschleißvolumen gemessen, welches auf dem Niveau des mit TODS modifizierten Komposits lag. Dabei besaß das ungefüllte Material einen Verschleißweg s_{II} , welcher etwa $4 \frac{1}{2}$ mal so lang war wie der des Komposits. Dieses gute Ergebnis lag darin begründet, dass das ungefüllte Polyurethan eine höhere Elastizität der Polymerstruktur besaß als es bei den Kompositen der Fall war. Der Einbau von Partikeln in die Polymerstruktur wirkt wie eine Erhöhung an polymeren Netzknoten. Dies hat zur Folge, dass die anbindenden Moleküle eine geringere Elongation besitzen als in einem Polymer ohne Partikel. Eine höhere Elongation wird daher durch eine längere Poly-

merkette bewirkt, welche wiederum die Eigenschaft besitzt, die im Versuch aufgebrachte Schubverformung besser elastisch absorbieren zu können als bei einer engeren Vernetzung eines partikelhaltigen Polyurethans. Aufgrund seines gegenüber den Kompositen sehr langen Verschleißweges s_{II} besaß das ungefüllte Polyurethan von allen untersuchten Stoffsystemen den niedrigsten Verschleißkoeffizienten von $k_{s;II} = 32 \frac{\mu\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{mm}}$.

Anders als bei einer Variation der Oberflächenmodifikatoren zur Modifizierung von ZrO_2 -Partikeln war es mit Hilfe von silanisierten Modifikatoren nicht möglich, ein besseres Verschleißverhalten der Magnetit-Polyurethankomposite als beim ungefüllten Polyurethan zu erreichen. Als Grund wurde gefunden, dass die bei den ZrO_2 -Kompositen verwendete Trioxadecansäure durch ihre gegenüber dem Silizium höhere Elektronegativität eine höhere Bindungsenergie besitzt. Zum anderen, wenn auch von geringerer Bedeutung, wird als Grund gesehen, dass die in diesem Kapitel verwendeten Silane kürzer waren als die 2-Komponentensysteme des ZrO_2 . Als Ergebnis der Versuche zur Variation des Oberflächenmodifikators an Magnetit-Polyurethankompositen kann daher festgestellt werden, dass die Trioxadecansäure als Oberflächenmodifikator für Magnetit-Partikel sich als bester Modifikator erwiesen hat. Gelänge es nun seinen Dispergierzustand weiter zu verbessern, ist mit einem besseren Verschleißverhalten als beim ungefüllten Polyurethan zu rechnen. Diese Untersuchungen übersteigen jedoch den Rahmen dieser Arbeit.

5.6 Zusammenfassung der Eisenoxid-Polyurethan-Komposite

Es wurde eine Untersuchung des Verschleißverhaltens von Polyurethan-Kompositen durchgeführt, bei denen der Einfluss von Partikelgröße, Partikelform, Partikelgehalt und Oberflächenmodifikator betrachtet wurde. Die Untersuchung erfolgte durch den linienförmigen Verschleiß (Ball-on-Disk-Test), bei dem die Proben unter einer Normallast von 5 N während 10.000 Zyklen geprüft wurden. Durch Bestimmung der Verschleißwege der ersten und zweiten stationären Verschleißphase und durch Vermessen des Verschleißprofils konnten mit Hilfe eines in dieser Arbeit entwickelten mathematischen Modells für beide Phasen die Verschleißkoeffizienten berechnet werden.

Die Versuche zeigten, dass mit abnehmender spezifischer Partikeloberfläche das Verschleißverhalten schlechter wurde, da an den Partikeln die Zahl anbindender Oberflächenmodifikatoren abnahm und somit die Wechselwirkungskräfte zwischen den Modifikatormolekülen und der Polyurethanmatrix abnahmen. Mit zunehmendem Füllgrad war eine Zunahme des Verschleißkoeffizienten zu beobachten. Mit dem zunehmenden Füllgrad wurden die Abstände zwischen den Partikeln kleiner und damit auch die Polymerbereiche zwischen den Partikeln. Die Zunahme an Partikeln erhöhte die Dichte des Komposits, wodurch der Elastizitätsmodul und die Härte zunahm. Auf der anderen Seite bewirkte dies, dass die Polymerstruktur an Zähigkeit verlor, da der Dehnbereich zwischen den Partikeln abnahm, durch die zunehmende Anzahl an Partikeln aber auch die Gesamtdehnung des Polymers kleiner wurde, da die Steifigkeit des Materials zunahm. Dadurch traten in dem Polymer durch eine äußere Belastung höhere Spannungen bzw. Kräfte auf, welche von den Wechselwirkungskräften zwischen Oberflächenmodifikatormolekülen und Polyurethanmatrix bei zunehmendem Füllgrad zu einem früheren Versagen führten. Bildete man die Differenz aus der Zugfestigkeit und der Oberflächenspannung während der ersten stationären Verschleißphase, so ließ sich eine Korrelation der Spannungsdifferenzen mit den Verschleißwegen herstellen. Mit dem Erreichen des Endes des Verschleißweges wurde der Festigkeitswert der Oberfläche erreicht, womit diese durch den fortschreitenden Verschleiß aufbricht und damit in die zweite stationäre Phase wechselt, bei der eine erhöhte Rauheit auftrat.

Eine abnehmende spezifische Partikeloberfläche war dabei nicht gleichbedeutend mit einer zunehmenden Partikelgröße, da der Dispergierzustand mit zu berücksichtigen war. Aus dem Dispergierzustand folgten die Größe der Partikel bzw. der Agglomerate sowie der Abstand derselben zueinander. Der beste Dispergierzustand lag bei den Kompositen mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln vor. Daher ließen sich für beide die besten Ergebnisse in den Verschleißkoeffizienten ermitteln. Trotz des schlechteren Dispergierzustandes zeigte das Magnetit-Komposit mit einem Füllgrad von 5 Gew.-% durch die kleinere Partikelg-

röße gegenüber dem Goethit-Komposit gleichen Füllgrades ein niedrigeres Verschleißverhalten, was auf eine bessere Wechselwirkung zwischen Oberflächenmodifikator und Polyurethan zurückzuführen ist.

Eine Erhöhung der Partikelgröße führt zu einer Abnahme der Vernetzungsdichte. Mit zunehmender Partikelgröße und gleichzeitig zunehmender Verschlechterung des Dispergierzustandes stellte sich bei den Kompositen mit den 100 nm·400 nm großen Goethit-Partikeln eine Abnahme der Wechselwirkungen mit der Polyurethanmatrix ein. Diese wirkten sich in einer Zunahme des Verschleißkoeffizienten aus. Dagegen wurde bei den Hämatit-Kompositen mit einer Partikelgröße von 100 nm·800 nm großen Partikeln eine Abnahme im Verschleißkoeffizienten festgestellt. Das lag daran, dass sich bei diesen Kompositen ein Gleitfilm zwischen Verschleißkugel und Komposit bildete, welche den Reibungskoeffizienten senkte, und so durch die geringeren Reibkräfte das Verschleißverhalten verbesserte. Durch die großen Partikel und den schlechten Dispergierzustand nahmen die Wechselwirkungen gegenüber den Goethit-Kompositen mit den 100 nm·400 nm großen Partikeln weiter ab. Da der Gleitfilm aber den Reibungskoeffizienten senkte, war die Polyurethanmatrix in der Lage, die auftretenden Schubkräfte aufnehmen zu können.

Durch ein vorhergehendes Run-in unter einer Normallast von 1 N und einem Run-in-Weg von 1000 Zyklen konnte für fast alle Komposite eine Absenkung des Verschleißkoeffizienten erreicht werden. Dabei zeigte sich, dass der Run-in-Einfluss auf das Verschleißverhalten von dem Dispergierzustand abhängt, da für die Komposite mit den 200 nm·300 nm großen Partikeln, welche den besten Dispergierzustand besaßen, im Verschleißkoeffizient mit 33 bis 62 % die größten Verbesserungen erreicht werden konnten. Damit konnte für das Komposit mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% ein besseres Verschleißverhalten als für das ungefüllte Polyurethan gefunden werden.

Durch den Flächenverschleiß wurden Verschleißkoeffizienten gefunden, welche qualitativ denen aus den linienförmigen Verschleißversuchen entsprachen. Aufgrund guter Wechselwirkungsmöglichkeiten mit der Polyurethanmatrix aufgrund eines guten Dispergierzustandes (Goethit, Partikelgröße 200 nm·300 nm) bzw. einer kleinen Partikelgröße (Magnetit, Partikelgröße 25 nm) wurden danach für diese Komposite die besten Ergebnisse gefunden, die jedoch eine geringe Abhängigkeit vom Füllgrad zeigten. Mit den Goethit-Partikeln der Größe 100 nm·400 nm wurde eine Zunahme des Verschleißkoeffizienten beobachtet, da durch die Partikelgröße als auch durch den schlechter werdenden Dispergierzustand die Wechselwirkungen der Oberflächenmodifikatormoleküle mit der Matrix abnahmen und ein starker Abrieb festgestellt wurde. Eine weitere Erhöhung der Partikelgröße auf 100 nm·800 nm führte dagegen wieder zu einer Abnahme des Verschleißkoeffizienten. Der Grund für diesen abnehmenden Verlauf wurde in der Bildung eines Gleitfilms zwischen Komposit und Verschleißkugel gefunden.

Zusammenfassend kann man zur Variation der Partikelgröße und des Partikelgehaltes feststellen, dass sich die Qualität des Dispergierzustandes als eine wichtige Einflussgröße auf das Verschleißverhalten erwiesen hat. Die Versuche zeigten eine Abnahme der Verschleißbeständigkeit mit zunehmender Partikelgröße. Ein zunehmender Partikelgehalt erhöht den Elastizitätsmodul, erhöht aber auch die Materialbelastung durch eine äußere Beanspruchung, wodurch es zu einem früheren Versagen kam, weil die Wechselwirkungskräfte die im Verschleißversuch wirkenden Schubbelastung nicht absorbieren konnten. Durch ein vorhergehendes Run-in konnte das Verschleißverhalten verbessert werden. Dadurch war es möglich, einen niedrigeren Verschleißkoeffizienten als für das ungefüllte Polyurethan zu erzielen.

Um zu untersuchen, ob sich das Potenzial der kleinen Magnetit-Partikel zur Verbesserung des Verschleißverhaltens durch die Wahl eines anderen Oberflächenmodifikators besser ausnutzen ließe, wurden vier Silane Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS), Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES), Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) und 4-Aminobutyltriethoxysilan (ABTES) der Trioxadecansäure (TODS) gegenübergestellt. Der Partikelgehalt betrug 10 Gew.-%. Dabei erwiesen sich die Qualität des Dispergierzustandes, die Länge der Seitenketten, welche die Polarität des Modifikators beeinflussen und die Anzahl der Anbindungen des Modifikatormoleküls an die Polyurethanmatrix als wichtige Einflussgrößen auf das Verschleißverhalten. Im Vergleich mit der Trioxadecansäure war weiterhin die Elektro negativität des an das Partikel anbindenden Atoms zu berücksichtigen. Dabei wirkten sich ein guter Dispergierzustand, eine niedrige Polarität und mehrere Anbindungsmöglichkeiten mit der Matrix als verschleißmindernd aus. Die Untersuchungen ergaben, dass das beste Verschleißverhalten unter Verwendung der Modifikatoren APTMS und TODS erreicht werden konnte. Im Falle des APTMS waren die guten Verschleißergebnisse durch seine gegenüber den anderen Silanen relativ guten Dispergierzustand und seine kurzen Seitenketten begründet. Da die mit TODS modifizierten Partikel eine starke Agglomeration zeigten, war der niedrige Verschleißkoeffizient dieses Komposits begründet durch die hohe Elektronegativität des Kohlenstoffatoms, welches an das Magnetit-Partikel anbindet. Gegenüber dem Siliziumatom der Silane konnten dadurch höhere Wechselwirkungskräfte erreicht werden. Allerdings konnte durch eine nanopartikuläre Verstärkung des Polyurethans mit Magnetit weder durch eine Oberflächenmodifizierung mit Trioxadecansäure noch durch eines der untersuchten Silane ein besseres Verschleißverhalten erzielt werden als es beim ungefüllten Polyurethan beobachtet wurde. Dabei kam es dem ungefüllten Material zugute, das der entstehende Verschleiß keine harten Partikel enthielt, welche in der Verschleißspur als dritte Körper verschleißerhöhend wirkten. Dadurch besaß das ungefüllte Polyurethan eine niedrigere Verschleißrate als diese beiden genannten Komposite. Zudem besaß es einen Verschleißweg in der ersten stationären Phase, der $4\frac{1}{2}$ mal so lang war wie die der mit TODS bzw. APTMS modifizierten Komposite. Daher war es bei den untersuchten Kompositen nicht möglich, eine

ausreichend hohe Wechselwirkung zwischen den Oberflächenmodifikatormolekülen und der Polyurethanmatrix zu schaffen, um ein besseres Verschleißverhalten als bei dem ungefüllten Polyurethan zu erzielen.

Damit läßt sich zur Oberflächenmodifikatorvariation zusammenfassen, dass die Qualität des Dispergierzustandes, die Polarität, Anzahl der Anbindungen des Modifikatormoleküls an die Polyurethanmatrix sowie die Elektronegativität des am Partikel anbindenden Atoms sich auf das Verschleißverhalten auswirken. Die Oberflächenmodifikatoren TODS und APTMS lieferten die niedrigsten Verschleißkoeffizienten, konnten aber kein besseres Verschleißverhalten zeigen als das ungefüllte Polyurethan.

Unter Hinzuziehung der Ergebnisse zur Variation der Partikelgröße und des Partikelgehaltes konnte daher das beste Verschleißverhalten bei den Kompositen mit den 200 nm·300 nm großen Goethit-Partikeln bei einem Partikelgehalt von 20 Gew.-% erzielt werden, wenn vorher ein Run-in-Lauf durchgeführt wurde, um die Probenoberfläche zu konditionieren. Der Verschleißkoeffizient dieses Komposits lag dabei um 49 % niedriger als der des ungefüllten Polyurethans.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Verschleißverhalten von partikulär verstärkten Polyurethanproben untersucht. Als Verstärkungsmittel wurden nanoskalige ZrO_2 - und Eisenoxidpartikel verwendet. Die Partikelgehalte der Komposite betragen 5, 10 und 20 Gew.-%. Weiterhin wurden die Geometrie (sphärisch, stäbchenförmig) und Größe der Partikel variiert, wobei die ZrO_2 -Partikel Größen von 10 - 100 nm und sphärische Gestalt besaßen, und die Eisenoxidpartikel einen Bereich von 25 nm (sphärisch) bis 100 nm·800 nm (stäbchenförmig) umspannten. In weiteren Versuchen wurde für nanoskalige ZrO_2 - und Magnetit-Partikel eine Untersuchung des Verschleißverhaltens in Abhängigkeit des Oberflächenmodifikatorsystems durchgeführt, wobei zum einen die ungefüllte Polyurethan-Probe, zum anderen das Komposit, dessen Partikel mit Trioxadecansäure modifiziert wurden, als Referenz verwendet wurden.

Es wurden zwei verschiedene Verschleißversuche durchgeführt: der linienförmige Verschleißversuch (Ball-on-Disk-Test) und ein flächenförmiger Verschleißversuch auf einer im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Apparatur. Darüber hinaus wurden zur Ermittlung mechanischer Kennwerte Zugversuche, Kerbschlagbiegeversuche und Härtemessungen durchgeführt.

Zur Analyse der linienförmigen Verschleißversuche wurde die Reibungskoeffizientenkurve zunächst in drei Phasen unterteilt, welche jeweils ein unterschiedliches Verschleißverhalten besitzen. Mittels eines bilinearen Ansatzes, der in dieser Arbeit entwickelt wurde, konnten für die erste und zweite stationäre Verschleißphase die jeweiligen Verschleißkoeffizienten bestimmt werden.

Die Verschleißversuche ließen für die ZrO_2 - als auch für die Eisenoxid-Komposite eine Abhängigkeit des Verschleißverhaltens zur Partikelgröße erkennen. Mit zunehmender Partikelgröße nahm die spezifische Partikeloberfläche ab. Dadurch nahm die Anzahl der Oberflächenmodifikatormoleküle, welche an den Partikeln angreifen, ab. Gleichzeitig nahm damit auch die Wechselwirkung der Modifikatoren mit der Polyurethanmatrix ab, wodurch es zu einem abnehmenden Verstärkungseffekt kam. Dementsprechend nahm der Verschleiß mit steigender Partikelgröße zu. Bei weiterer Erhöhung der Partikelgröße wurde die Wechselwirkung zur Polyurethanmatrix so schwach, dass die Schubverformung, wie sie im Verschleißversuch auftrat, weitgehend von dem Polyurethan aufgenommen wurde. Da das Polyurethan eine höhere Elastizität besaß als die Komposite, bei denen die Partikel mit der Matrix in Wechselwirkung stehen, war es damit besser in der Lage die Schubverformung absorbieren zu können. Daher trat bei den Kompositen aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen Partikel und Matrix ein geringer Verschleiß auf. Bei den ZrO_2 -Kompositen wurde dieses Verhalten bei einer Partikelgröße von 100 nm beobachtet, bei den Eisenoxid-

Kompositen war dies bei einer Verstärkung durch 100 nm·800 nm große Hämatit-Partikel der Fall. Bei den Hämatit-Kompositen wurde zudem beobachtet, dass sich in den linienförmigen Verschleißversuchen ein Gleitfilm zwischen Verschleißkugel und Komposit gebildet hatte. Dieser Gleitfilm führte zu einer Absenkung des Reibungskoeffizienten, was ebenfalls zu einer Verminderung des Verschleißes führte.

Durch einen vorhergehenden Run-in wurde bei den ZrO₂-Kompositen bei allen Partikelgrößen sowohl eine Abnahme im Verschleißkoeffizienten als auch eine Zunahme im Verschleißweg der ersten stationären Phase beobachtet. Das Run-in wirkte sich auf die Komposite mit den 10 und 50 nm großen Partikeln in einer Senkung des Verschleißkoeffizienten um 23 bis 38 % aus. Dagegen war bei den Kompositen mit den 100 nm großen Partikeln kein klarer Einfluß zu erkennen, da es bei einem Füllgrad von 5 Gew.-% zu einer Erhöhung um 146 %, bei 20 Gew.-% zu einer Erniedrigung des Verschleißkoeffizienten um 35 % kam, wodurch es zu einem geringeren Füllgradeinfluss als bei den Versuchen ohne Run-in kam. Darüber hinaus führte das Run-in zu „gleichmäßigeren“ Ergebnissen, da dadurch die Standardabweichungen reduziert werden konnten.

Ein vorhergehender Run-in-Lauf bewirkte bei den Eisenoxid-Kompositen eine Reduzierung im Verschleißkoeffizienten, was sich insbesondere bei den Kompositen mit der Partikelgröße 200 nm·300 nm in Verbesserungen bis 69 % zeigte, da diese Stoffsysteme unter den Eisenoxid-Kompositen die besten Dispergierzustände besaßen. Für die Komposite mit den 100 nm·400 nm großen Partikeln waren abermals die höchsten Verschleißkoeffizienten festzustellen, welche durch das Run-in um bis zu 35 % gesenkt werden konnte. Dagegen ließen sich für die Komposite mit den 25 nm großen Partikeln und den 100 nm·800 nm großen Partikeln keine klaren Verbesserungen durch das Run-in finden.

Somit konnte für die Komposite mit den Eisenoxiden ein besseres Verschleißverhalten als bei der Verwendung von Zirkonoxiden gefunden werden.

In den flächenförmigen Verschleißversuchen konnten die Verschleißergebnisse aus den linienförmigen Verschleißversuchen bestätigt werden. Demnach wurde für die ZrO₂-Komposite gefunden, dass sich für kleine Partikelgrößen (Partikelgröße 10 nm) als auch für große Partikelgrößen (Partikelgröße 100 nm) ein gutes Verschleißverhalten ergab, wogegen bei 50 nm großen Partikeln ein bis zu 90 % höherer Verschleißkoeffizient $k_{s,F}$ ermittelt wurde. Im Unterschied zu den linienförmigen Verschleißversuchen lagen die Verschleißkoeffizienten der Komposite mit den 10 nm großen Partikeln auf dem Niveau der Komposite mit den 100 nm großen Partikeln, wodurch sie unter dieser Beanspruchungsform ein besseres Verschleißverhalten zeigten als im linienförmigen Verschleißversuch.

Gegenüber den Kompositen mit den 10 nm großen Partikeln, welche bei zunehmendem Füllgrad keine signifikanten Veränderungen im Verschleißkoeffizienten aufwiesen, zeigten

diejenigen mit den 100 nm großen Partikeln mit zunehmendem Füllgrad einen Anstieg in $k_{s,F}$, von 33 %.

Für die Eisenoxid-Komposite wurden im Flächenverschleißversuch die niedrigsten Verschleißkoeffizienten bei den Magnetit-Kompositen mit den kleinen Partikelgrößen von 25 nm sowie für die Goethit-Komposite mit der Partikelgröße 200 nm·300 nm gefunden. Dabei zeigten sowohl die Komposite mit den Magnetiten als auch mit den Goethiten keine signifikanten Veränderungen im Verschleißkoeffizienten durch den Füllgrad. Die Komposite mit der Partikelgröße 100 nm·400 nm führten zu einer deutlichen Zunahme des Verschleißkoeffizienten durch eine Erhöhung des Füllgrades. Dadurch lag der Verschleißkoeffizient bei 20 Gew.-% dieser Partikel um 115 % über den $k_{s,F}$ -Werten der Komposite mit den 25 nm und 200 nm·300 nm großen Partikeln. Dagegen wurden wieder niedrige Verschleißkoeffizienten für die Komposite mit der Partikelgröße 100 nm·800 nm ermittelt, welche mit zunehmendem Füllgrad um 21 % zunahmen und damit das Niveau des ungefüllten Polyurethans erreichten.

Diese Abhängigkeit des Verschleißverhaltens zur Partikelgröße der ZrO_2 -Komposite als auch der Eisenoxid-Komposite entsprach den Ergebnissen aus den linienförmigen Verschleißversuchen. Weiterhin war festzustellen, dass gegenüber dem ungefüllten Polyurethan im Flächenverschleißversuch für die Komposite eine höhere Verschleißfestigkeit erzielt werden konnte als im linienförmigen Verschleißversuch.

Im Vergleich zwischen den Ergebnissen aus den Flächenverschleißversuchen an Eisenoxid- und Zirkonoxid-Kompositen konnten in den Versuchen mit den Eisenoxid-Kompositen leicht bessere Verschleißergebnisse gefunden werden als in den Versuchen mit den ZrO_2 -Kompositen.

Die Zugversuche haben gezeigt, dass der Elastizitätsmodul mit steigendem Füllgrad zunahm. Dagegen war in der Zugfestigkeit keine eindeutige Abhängigkeit zum Füllgrad zu erkennen. Dabei deuteten abnehmende Werte sowie hohe Standardabweichungen auf eine Abnahme in den Wechselwirkungen zwischen Oberflächenmodifikator und Polyurethanmatrix hin [11]. Die höchsten Steigerungen des Elastizitätsmoduls mit zunehmendem Füllgrad traten bei den Goethit-Kompositen (22 %) und Hämatit-Kompositen (20 %) auf. Der Einfluß des Füllgrades auf den Modul der Magnetit-Komposite betrug 5,6 %. Das lag daran, dass es bei den größeren Partikeln zu einer stärkeren gegenseitigen Abstützung der Partikel gekommen ist als bei den kleinen Partikeln [1]. Im Falle der ZrO_2 -Nanokomposite führte eine Füllgraderhöhung bei allen Partikelgrößen zu Modulsteigerung zwischen 8,6 und 12,4 %.

Bei den ZrO_2 - als auch bei den Eisenoxid-Kompositen wurde für alle Partikelgrößen mit einem steigenden Füllgrad eine Zunahme der Universalhärte HU gemessen. Dabei war bei den Eisenoxid-Kompositen festzustellen, dass die Härte zudem mit zunehmender Partikelgröße zunahm. Dieser Zusammenhang weist wiederum auf ein gegenseitiges Abstützen der

Partikel hin, welches mit zunehmender Partikelgröße zunahm, was bereits zum Partikelgrößeneinfluss auf den Elastizitätsmodul erwähnt wurde. Dagegen war der Partikelgrößeneinfluss unter den ZrO₂-Kompositen nicht zu erkennen, da sich eine kleine Partikelgröße nicht so stark auf das Härteniveau auswirkt.

Ein zunehmender Füllgrad führte in der Regel zu einer Abnahme der Kerbschlagzähigkeiten a_k . Dabei waren unter den ZrO₂-Kompositen die höchsten Kerbschlagzähigkeiten für die Komposite mit den kleinen Partikeln (Partikelgröße 10 nm) festzustellen. Bei zunehmender Partikelgröße (Partikelgröße 50 nm) kam es zu einem Abfall des a_k -Niveaus um ca. 25 %. Bei einer Erhöhung der Partikelgröße auf 100 nm kam es zu einem Anstieg in a_k um ca. 20 - 50 % auf das Niveau des ungefüllten Polyurethans.

Im Falle der Eisenoxid-Komposite war bei einem zunehmenden Füllgrad ebenfalls eine Abnahme in der Kerbschlagzähigkeit zu beobachten, wobei die Goethit- und Hämatit-Komposite (Partikelgrößen 200 nm·300 nm, 100 nm·400 nm, 100 nm·800 nm) sich in den a_k -Werten bei gleichen Füllgraden nicht signifikant unterschieden. Dabei lagen die Zähigkeitswerte der Komposite mit 20 Gew.-% Füllgrad auf dem Niveau des ungefüllten Polyurethans. Dagegen fiel für die Komposite mit den kleinen Magnetit-Partikeln (Partikelgröße 25 nm) auf, dass die Kerbschlagzähigkeiten vom Füllgrad etwa unabhängig sind. Dabei lagen ihre Zähigkeitswerte um ca. 13 – 37 % unterhalb der Werte der Komposite mit den Goethit- und Hämatit-Partikeln.

In den mechanischen Kennwerten konnten unter Verwendung von Eisenoxiden größere Steigerungen des Elastizitätsmoduls erzielt werden als durch Zirkonoxide. Ebenso besaßen die Eisenoxid-Komposite höhere Kerbschlagzähigkeiten als die ZrO₂-Komposite. Dabei fiel auf, dass bei den ZrO₂-Kompositen wie auch bei den Eisenoxid-Kompositen in einem Partikelgrößenbereich zwischen 25 nm (Magnetit) und 50 nm (ZrO₂) die niedrigsten Zähigkeiten gemessen wurden, die für beide Partikelsysteme auf gleichem Niveau lagen. Sowohl für kleinere als auch für größere Partikel-Systeme wurden dagegen höhere Zähigkeiten gefunden. Die Härtewerte beginnen bei den Eisenoxid-Kompositen mit den Kompositen mit 25 nm großen Partikeln bei niedrigeren Härten als sie bei den ZrO₂-Kompositen gemessen wurden. Dagegen wurde an dem Komposit mit 20 Gew.-% an 100 nm·800 nm großen Hämatit-Partikeln die höchste gemessene Härte erreicht.

Zusammenfassend stellen sich die Eisenoxid-Komposite in der Gesamtheit ihrer Ergebnisse für die Anwendung tribologischer Beanspruchungen als geeigneter heraus als die ZrO₂-Komposite.

Da sich der Dispergierzustand als eine wichtige Einflussgröße herausstellte, wurde sowohl an Eisenoxid-Kompositen als auch an ZrO₂-Kompositen eine Variation der Oberflächenmodifikatoren durchgeführt, um dadurch eine geeignetere Modifizierung der Partikel zu finden,

welche zum einen die Qualität des Dispergierzustandes und zum anderen die Wechselwirkungsmöglichkeiten der Modifikatormoleküle mit der Polyurethanmatrix verbessern sollte.

Um eine möglichst hohe spezifische Partikeloberfläche zu erzielen, wurden die Partikel der Größe 10 nm bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% eingesetzt. Zur Modifizierung der ZrO_2 -Systeme wurden 7 2-Komponentensysteme untersucht. Die erste Komponente war jeweils Trioxadecansäure. Als zweite Komponente wurden 7 verschiedene Modifikatoren ausgewählt. Diese waren Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (H-EDTA), Lävulinsäure, Zitronensäure, 6-Aminohexansäure, Gluconsäure und Gluconsäure mit 0,8 bzw. 1,6 Gew.-% Ethylenglykol. Zusätzlich wurde auch der Einfluss des Modifikationsverfahrens untersucht. Somit lagen 10 Stoffsysteme vor.

Gegenüber den Modifikatorsystemen, bei denen nur Trioxadecansäure verwendet wurde, konnten durch die 2-Komponentensysteme Verbesserungen des Verschleißverhaltens erzielt werden. Dabei war es möglich, ein besseres Verschleißverhalten zu erzielen als es für das ungefüllte Polyurethan beobachtet wurde. Dies war der Fall für die Modifikatorsysteme Zitronensäure (Einarbeitung durch Kneten), Hydroxyäthyläthylendiamin-Triessigsäure (Vordispersieren der TODS und Zugabe einer zweiten Komponente) und Gluconsäure ohne und mit 0,8 Gew.-% Ethylenglykol sowie für 6-Aminohexansäure (Einarbeitung aller drei Systeme durch Mahlen). Als wichtige Einflussgrößen stellten sich dabei ein guter Dispergierzustand, die Anzahl der Anbindungen an die Polyurethanmatrix und das Einarbeitungsverfahren heraus.

Im Falle der Oberflächenmodifikatorvariation an Eisenoxid-Kompositen wurden die 25 nm großen Magnetite mit einem Füllgrad von 10 Gew.-% als Partikelsystem ausgewählt. Als Oberflächenmodifikatoren wurden die Silane Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS), Glycidyl-oxypropyltrimethoxysilan (GPTMS), Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES) und 4-Aminobutyltriethoxysilan (ABTES) sowie als Referenz Trioxadecansäure (TODS) verwendet.

Die besten Ergebnisse konnten mit den mit TODS und APTMS modifizierten Magnetit-Kompositen erzielt werden, welche mit den Ergebnissen des ungefüllten Polyurethans vergleichbar waren. Dagegen konnte durch eine Modifizierung mit den Silanen IPTES, GPTMS und ABTES keine Verbesserung gegenüber den mit TODS bzw. APTMS modifizierten Kompositen erzielt werden.

Als wichtige Einflussgrößen auf ein verbessertes Verschleißverhalten konnten ein guter Dispergierzustand, kurze Seitenketten und die Anzahl der Anbindungsmöglichkeiten des Modifikators an die Matrix identifiziert werden. Ein Vergleich der Silane mit der Trioxadecansäure zeigte, dass die Elektronegativität des an das Partikel anbindenden Atoms ebenfalls eine Rolle spielt. Dadurch konnte die Trioxadecansäure (Anbindung durch C-Atom) trotz schlech-

tem Dispergierzustand einen niedrigeren Verschleißkoeffizienten erzielen als ein besser dispergiertes Silan (Anbindung durch Si-Atom).

Die Ergebnisse der Oberflächenmodifikatorvariation zeigten, dass die Zwei-Komponenten-Systeme der ZrO₂-Komposite zu einem besseren Verschleißverhalten führten als es bei den Magnetit-Kompositen durch Modifizierung mittels TODS oder verschiedener Silane möglich war. Dabei konnte mit den ZrO₂-Kompositen ein besseres Ergebnis als mit dem ungefüllten Polyurethan erreicht werden.

Mittels der Methode der finiten Elemente wurde eine Simulation der flächenförmigen Verschleißversuche an ZrO₂-Polyurethan-Kompositen und dem ungefüllten Polyurethan durchgeführt. Die Simulationen konnten die experimentellen Ergebnisse und ihre Abhängigkeiten zu Partikelgröße und zum Partikelgehalt bestätigen, was sich sowohl in den gefundenen Verschleißtiefen als auch in einem gegenläufigen Verlauf zwischen der elastischen Dehnungsenergiedichte und dem experimentell ermittelten Verschleißkoeffizienten zeigte. Die elastische Dehnungsenergiedichte lieferte dabei als wichtige Einflussgröße Informationen über das Verschleißverhalten, da sich an ihr ablesen läßt, wie der Füllgrad das elastische Materialverhalten beeinflusst. Das elastische Verhalten ist zur Aufnahme der im Verschleißversuch auftretenden Schubverformung erforderlich. Danach belegen die Simulationen die Überlegungen zur Interpretation der Versuchsergebnisse, dass das Verschleißverhalten schlechter wird, wenn vom Material weniger Schubenergie elastisch aufgenommen werden kann. Da die Komposite im Flächenverschleißversuch und Linienverschleißversuch in Abhängigkeit von Partikelgröße und Partikelgehalt qualitativ vergleichbare Ergebnisse lieferten, sind die Aussagen aus den Simulationen auf beide Versuchsformen anwendbar.

Diese Arbeit zeigte anhand eines kommerziellen Polyurethans, wie dessen Verschleißeigenschaften durch eine Vielzahl betrachteter nanoskaliger Partikelsysteme beeinflusst werden können. Vor dem Hintergrund, ein verschleißfestes Kunststoffkomposit zu entwickeln, konnten mit dieser Arbeit Fortschritte erreicht werden, welche auf ein großes Interesse seitens der Automobilindustrie gestoßen ist, um z.B. Kunststoffkomposite im Bau von Tiefziehwerkzeugen für die Prototypenentwicklung einsetzen zu können [123].

Weitergehende Arbeitsgebiete in der Erforschung des Verschleißverhaltens von Kompositen werden in der Untersuchung optimierter Run-in-Bedingungen gesehen, um das Verschleißverhalten durch eine Oberflächenkonditionierung zu verbessern. Darüber hinaus wurden in der Literatur Frequenzanalysen der Beanspruchungsparameter wie z.B. der Gleitgeschwindigkeit durchgeführt. In den vorliegenden Untersuchungen wurden Ansatzpunkte gefunden, an denen eine Arbeit in dieser Richtung Erfolg verspricht, z.B. bei der Analyse der im Ball-on-Disk-Test beobachteten Reibungskoeffizientenverläufe, welche im Ermüdungspunkt der

Probe signifikante Frequenzänderungen anzeigen. Insbesondere wäre hier eine Einflussnahme auf die Änderung des Reibungskoeffizienten infolge der Anregungen der Netzwerkstrukturen aus Matrix und Füllstoffen von besonderem Interesse. Damit verbindet sich die Frage, in welcher Weise diese Anregungen an der Materialermüdung beteiligt sind.

Weiterhin bietet die Untersuchung des von den Partikeln während der Verschleißbeanspruchung ausgehenden Spannungsfeldes weitere Angriffspunkte. So lässt sich ausgehend von der Hertz'schen Theorie sich berührender Körper das Spannungsfeld um die Partikel analysieren, welches mit abnehmender Partikelgröße zunimmt. Insbesondere können dabei Parameter wie der Vernetzungsgrad und die Partikelgeometrie berücksichtigt werden. Darüber hinaus lassen sich z.B. mit der Methode der finiten Elemente und dem Molecular Modeling weiterführende Verfeinerungen bei der Modellierung des Materialverhaltens einsetzen, wie z.B. eine Hinzunahme von Füllstoffpartikeln im Modell oder die bruchmechanische Darstellung der Bildung von Abriebspartikeln.

Literaturverzeichnis

- [1] Janda, R.: Kunststoffverbundsysteme: Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH 1990
- [2] Saechtling, H.: Kunststoff-Taschenbuch, 25.Aufl. München Wien: Carl Hanser, 1992, S.61
- [3] Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (Veranstalt.): Kautschuke (Kautschuktechnologie für Chemiker und Ingenieure) - Originalbeiträge
- [4] Nakamura, Y, Okabe, S., Yoshimoto, N., Iida, T.: Effect of Particle Shape on the Mechanical Properties of Particle-filled PVC. *Polymers&Polymer Composites*, Vol.6 (1998), 6, S.407-414
- [5] Saito, A., Takahashi, H.: The Influence of Filler Geometrical Shape on the Friction and Wear of Particle filled Polymers. *Science and Engineering of Composite Materials*. Vol.6 (1997), 2, S.95-109
- [6] Woska, R.: Einfluss ausgewählter Oberflächenschichten auf das Reib- und Verschleißverhalten beim Tiefziehen. Dissertation, TH Darmstadt, Fachbereich Maschinenbau, 1982
- [7] Schürer, C., Semmler, U.: Diamantähnliche Kohlenstoffschichten (DLC) auf Hartmetall-Umformwerkzeugen; Anwendung und numerische Simulation mittels FEM. *Proceedings of the 14th International Plansee Seminar*, 12.-16. Mai, 1997, Österreich
- [8] Schmidt, H.K.: Keramik II – Hochleistungskeramik. Saarbrücken, Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Fachbereich 15, Vorlesungsmanuskript, 1999
- [9] Cabasso, I., Yuan, Y.: Nanoparticles in Polymer and Polymer Dendrimers. Aus: Fendler, J., Dékány, I.(Hrsg.): *Nanoparticles in Solids and Solution*. Dordrecht Boston London: Kluwer Academic Publishers, 1996
- [10] Ichinose, I., Ozaki, Y., Kashu, S.: *Superfine Particle Technology*, Springer (1991)
- [11] Jordan, J., Jacob, K.I., Tannenbaum, R., Sharaf, M.A., Jasiuk, I.: Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. *Materials Science and Engineering A* 393 (2005), S. 1-11
- [12] Franek, F. (Hrsg.): Österreichische Tribologische Gesellschaft (Veranst.): *Trockenlaufende Gleitlager aus Polyimid (Polymere in Tribosystemen, Wien 1992)*, Wien: Österreichische Tribologische Gesellschaft, 1992 – Originalbeiträge
- [13] Czichos, H., Habig, K.-H.: *Tribologie-Handbuch*, Vieweg, 1992, S.71
- [14] Norm DIN 50 323-3, Dezember 1993: *Tribologie – Reibung – Begriffe, Arten, Zustände, Kenngrößen*
- [15] ISO 4288, Ausgabe:1996-08 *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Regeln und Verfahren zur Prüfung der Oberflächenbeschaffenheit*
- [16] ISO 1302, Ausgabe:2002-02 *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Angabe der Oberflächenbeschaffenheit in der technischen Produktdokumentation*
- [17] Hertz, H.: Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für reine und angewandte Mathematik* 92 (1882), S.156 – 171
- [18] Johnson, K.L.: *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, 1987
- [19] Kragelsky, I.V., Demkin, N.B.: Determination of true contact area of rough surfaces. *Friction and Wear in Machines*, Vol.14, Academic Science of the USSR, Moskau, 1960, S. 37-63
- [20] Kragelsky, I.V., Dobyichin, M.N., Kombalov, V.S.: *Friction and Wear Calculation Methods*, Pergamon Press (1982), London, S.54

-
- [21] Amontons, G.: De la resistance causée dans les machines. Histoire de l'Académie Royal des Sciences. Paris (1699), S.257-282
- [22] Coulomb, C.A.: Théorie de machines simples, Memoire de Mathematique et de Physics de l'Académie Royale, 1785, S.161-342.
- [23] Norm DIN 53 375 11.86. Bestimmung des Reibverhaltens
- [24] Norm DIN 50 324 07.92. Prüfung von Reibung und Verschleiß (Kugel-Scheibe-Prüfsystem)
- [25] Norm ASTM G99-95a 03.97. Standard Test Method for Wear Testing with a Ball-on-Disk Apparatus
- [26] Uetz, H., Wiedemeyer, J.: Tribologie der Polymere. München Wien: Carl Hanser, 1985, S.42-47
- [27] The molecular nature of Friction of Rubber. Colloid Journal USSR 18 (1956), S.239-242 und S.623-628
- [28] Uetz, H., Wiedemeyer, J.: Tribologie der Polymere. München Wien: Carl Hanser, 1985, S.45
- [29] Bartenev, G.M., Lavrentjev, V.V., Konstantinova, N.A.: The actual Contact area and friction properties of Elastomers under frictional Contact with Solid Surfaces, Wear 18 (1971), S. 439 – 448
- [30] Tabor, D.: Friction – The present State of our Understanding. Trans. ASME F, J.Lubrication Technol. 103 (1981), S.169
- [31] Woska, R., Barbehön, J.: Metallische Adhäsion unter trockener Reibung. Z.Werkstofftechn. 13 (1982), S.348
- [32] Czichos, H., Habig, K.-H.: Tribologie-Handbuch, Vieweg, 1992, S. 75
- [33] Lancaster, J.K.: A Review of the Influence of environmental Humidity and Water on Friction, Lubrication and Wear. Tribology International 23 (1990), S.371
- [34] McLaren, K.G., Tabor, D.: Friction of Polymers at Engineering Speeds: Influence of Speed, Temperature and Lubricants. Wear 8 (1965), S.79-83
- [35] Reichenbach, G.S., Pourny, J.L.: The Importance of Humidity in Friction Measurements Lubr. Eng. 20 (1964), S.409-413
- [36] Derjaguin, B.V., Smilga, V.P.: Electrostatic Component of the Rolling Friction Force Moment. Wear 7 (1964), S.270
- [37] Hamilton, G.M.: Plastic Flow in Rollers loaded Yield Point. Proc. Inst. Mech. Engrs. 177 (1963), S.667
- [38] Green, A.P.: The Plastic Yielding of Metal Junctions due to be combined Shear and Pressure. J.Mech. Phys. Solids 2 (1954), S.197
- [39] Drescher, H.: Die Mechanik der Reibung zwischen festen Körpern. VDI-Z. 101 (1959), S.697
- [40] Challen, J.M., Oxley, P.L.B.: An Explanation on the different Regimes of Friction and Wear using Asperity Deformation Models. Wear 53 (1979), S.229
- [41] Heilmann, P., Rigney, D.A.: An Energy-based Model of Friction and its Application to coated Systems. Wear 72 (1981), S.195
- [42] Rabinowicz, E.: Friction and Wear of Materials. New York: Wiley, 1965
- [43] Zum Gahr, K.H.: Abrasiver Verschleiß metallischer Werkstoffe. Fortschritts-Berichte VDI-Z., Reihe 5, Nr.57. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1981
- [44] Sin, H.C., Saka, N., Suh, N.P.: Abrasive Wear Mechanisms and the Grit Size Effect, Wear 55 (1979), S.163
- [45] Greenwood, H., Minshall, H., Tabor, D.: Hysteresis Losses in Rolling and Sliding Friction. Proc. Royal Soc. London A259 (1961), S.480

-
- [46] Flom, D.G., Bueche, A.M.: Theory for Rolling Friction for Spheres. *Journal of Applied Physics* 30 (1959), S.1725
- [47] Czichos, H., Habig, K.-H.: *Tribologie-Handbuch*, Vieweg, 1992, S.87
- [48] Thompson, P.S., Robbins, M.O.: Origin of Stick-Slip-Motion in Boundary Lubrication. *Science* 250 (1990), S.792
- [49] Norm DIN 50 320-12.79: Verschleiß. Begriffe – Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes
- [50] Shredov, V.S.: Analysis of experimental laws of running-in on the basis of general equations of wear theory. In: *Friction and Wear in Mashines*, VI. Acad. Sci. USSR, Moscow-Leningrad 1950, S. 3-12
- [51] Kragelsky, I.V., Dobychin, M.N., Kombalov, V.S.: *Friction and Wear Calculation Methods*, Pergamon Press (1982), London, S.297
- [52] Blau, P.J.: *Friction and Wear Transitions of Materials*. 1989, Noyes, Park Ridge, New Jersey
- [53] Kragelsky, I.V., Dobychin, M.N., Kombalov, V.S.: *Friction and Wear Calculation Methods*, Pergamon Press (1982), London, S.243
- [54] Norm DIN 53 754 07.77. Bestimmung des Abriebs nach dem Reibradverfahren
- [55] Norm G.O.S.T.Standard 16429-70. Aus: Blau, Peter J.: *Friction, Science and Technology*. New York: Decker, 1996, S.251-283
- [56] Norm DIN 52 348 02.85. Verschleißprüfung (Sandriesel-Verfahren)
- [57] Norm ASTM F735-81 09.87. Standard Test Method of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method
- [58] Norm ASTM D1044-90 06.90. Standard Test Method for Resistance of Transparent Plastics to Surface Abrasion
- [59] Blau, P.J., Yust, C.S.: Sliding Wear Testing and Data Analysis Strategies for Advanced Engineering Ceramics, in: *Wear Testing of Advanced Materials*, eds Divakar, R., Blau, P.J., ASTM Special Technical Pub. 1167, ASTM, Philadelphia, S.161-170
- [60] Blau, P.J., Martin, R.L.: Friction and Wear of Carbon-Graphite Materials against Steel and Ceramic Counterfaces, *Tribology International*, 27(6)(1994), S.413-422
- [61] Harrison, J.A., White, C.T., Colton, R.J., Brenner, D.W.: Atomistic simulations of Friction at Sliding Diamond Interfaces, *Materials Research Society Bulletin*, XVIII(5)(1993), S.50-53
- [62] Blau, P.J.: Interpretations of the Friction and Wear Break-in Behaviour of Metals in Sliding Contact. *Wear* 71(1981), S.29-43
- [63] Blau, P.J.: Mechanisms for Transitional Friction and Wear Behaviour of sliding Metals. *Wear* 72(1981), S.55-66
- [64] Blau, Peter J.: *Friction, Science and Technology*. New York: Decker, 1996, S.251-283
- [65] Lancaster, J.K.: Dry bearings: a Survey of Materials and Factors effecting their Performance. *Tribology International* 6 (1973), S. 219
- [66] Wuttke, W.: *Tribophysik*. München, Carl Hanser, 1987
- [67] Zheng, M., Naeim, A.H., Walter, B., John, G.: Break-in Liner wear and Piston Ring Assembly Friction in a Spark-Ignited Engine. *Tribology Transaction* 41 (4) (1998) S.497-504
- [68] Lin, J.Y., Cheng, H.S.: An analytical Model for Dynamic Wear. *Transaction ASME Journal of Tribology*, 111 (1989), S. 468-474

-
- [69] Kumar, R., Prakash, B., Sethuramiah, A.: A systematic Methodology to characterise the Running-in and Steady-State Wear Process. *Wear*, 252 (2002), S.445-453
- [70] Blau, P.J., Whittenton, E.P., Shapiro, A.: Initial Fraction Behaviour during the Wear of Steel, Aluminium, and Poly(methylmethacrylate) on abrasive Papers. *Wear* 124 (1988), S.1-20
- [71] Braun, A.L.: Porous Bearings, *Tribology International*, 15(5)(1982), S.225
- [72] Czichos, H., Klaffke, D., Santner, E., Woydt, M.: Advances in Tribology: the Materials Point of View. *Wear* 190 (1995), S.155-161
- [73] Holmberg, K., Wickström, G.: Friction and Wear Tests of Polymers. *Wear* 115 (1987) 95, S.95-105
- [74] Klein, J., Perahia, D., Warburg, S.: Forces between Polymer-Bearing Surfaces undergoing Shear. *Nature* 352 (1991), S.143
- [75] Bely, V.A., Sviridyonok, A.I.: Role of Structure in Friction Mechanism of Polymer Materials. In: Lee, L.H.. *Advances in Polymer Friction and Wear 5 A/B*. Plenum Press, New York 1974
- [76] Pooley, G.M., Tabor, D.: Friction and molecular Structure – the Behaviour of some Thermoplastics. *Proceedings of the Royal Society, London A* 329 (1972), S. 251-274
- [77] Bely, V.A., Savkin, V.G., Sviridyonok, A.I.: Effect of Structure on Polymer Friction. *Wear* 18 (1971), S.11-18
- [78] Chitsaz-Zadeh, M.R., Eiss, N.S.: Friction and Wear of Polyimide thin Films. *Wear* 110 (1986), S.359-368
- [79] Lancaster, J.K.: Abrasive Wear of Polymers. *Wear* 14 (1969), S. 223-239
- [80] Santner, E.: Wear Rates of Polymer Compounds in the Nanometer/km Range, in *Proceedings of the Tribology of Composite Materials*, Oak Ridge, May 1990, ASM International, Materials Park, OH, 1990, S.301
- [81] Yuan, Q.W., Mark, J.E.: Reinforcement of Poly(dimethylsiloxane) Networks by blended and in-situ generated Silica Fillers having various Sizes, Size Distributions, and modified Surfaces. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol.200 (1999), S.206-220
- [82] Benli, S., Yilmazer, Ü., Pekel, F., Özkar, S.: Effect of Fillers on Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* Vol.68 (1998), S.1057-1065
- [83] Lancaster, J.K.: Basics Mechanism of Friction and Wear of Polymers. *Plastics & Polymers*, 41 (1973) 156, S.297-305
- [84] Bueche, A.M., Flom, D.G.: Surface Friction and Dynamic Mechanical Properties of Polymers. *Wear* 2 (1958/59), S. 168-182
- [85] Buckley, D.H.: *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication*. Amsterdam: Elsevier, 1981, S.389, S.322
- [86] Barret, T.S., Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W.: Effect of Roughness and sliding Speed on the Wear and Friction of ultra-high molecular Weight Polyethylene. *Wear*, 153 (1992) S.331-350
- [87] Uetz, H., Wiedemeyer, J.: *Tribologie der Polymere*. München Wien: Carl Hanser, 1985, S.132
- [88] Kragelsky, I.V., Dobyichin, M.N., Kombalov, V.S.: *Friction and Wear Calculation Methods*, Pergamon Press (1982), London, S.193-198
- [89] Uetz, H., Wiedemeyer, J.: *Tribologie der Polymere*. München Wien: Carl Hanser, 1985, S.107

-
- [90] Richter, K.: Tribologisches Verhalten von Kunststoffen unter Gleitbeanspruchung bei tiefen und erhöhten Temperaturen. Dissertation Universität Stuttgart 1981
- [91] Vinogradov, G.V., Bartenev, G.M., Elkin, A.L., Mikhaylov, V.K.: Effect on Temperature on Friction and Adhesion of Crystalline Polymers. *Wear*, 16 (1970), S. 213-219
- [92] Bartenev, G.M., Elkin, A.I.: Friction Properties of high elastic Materials. *Wear* 8 (1965), S. 8-21
- [93] Rieger, H.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Gummireibung in einem großen Geschwindigkeits- und Temperaturbereich unter Berücksichtigung der Reibungswärme. Dissertation Technische Hochschule München, 1968
- [94] Vinogradov, G.V., Elkin, A.I., Bartenev, G.M., Bubman, S.Z.: Effect of Normal Pressure on Temperature and Rate Dependence of Elastomer Friction in the Glass Transition Region. *Wear* 23 (1973), S. 33-38
- [95] Bundesministerium für Bildung und Forschung: Nanotechnologie erobert Märkte (2004). http://www.bmbf.de/pub/zukunftsoffensive_nanotechnologie.pdf
- [96] Keller, K., Koch, F.: Beschichtete Umformwerkzeuge für die Blechbearbeitung. *Bänder Bleche Rohre*, 7 (1991), S.37-49
- [97] Frank, C.: Kunststoff als Werkzeugwerkstoff für das Tiefziehen von Feinblechen. Hannover, Universität, Fachbereich Maschinenbau. Diss., 1999
- [98] Doege, E., Schulz-Marnet, H.: Blechumformung mit Kunststoffwerkzeugen. *VDI-Z Spezial Blechbearbeitung*, 1998, Heft 10
- [99] Radke, H.: Blechumformung mit Werkzeugen aus niedrigschmelzenden Metall. *Bänder, Bleche, Rohre*, 7 (1983), S.193
- [100] Siegert, K., Haller, B.: Herstellung von Prototypenwerkzeugen der Blechumformung mit niedrigschmelzenden Legierungen. Tagungsband zum „Deutschen Industrieforum für Technologie“, Mettmann, 13.-14.11.1996
- [101] Lange, K.: Umformtechnik – Blechbearbeitung. Bd. 3. 2.Aufl. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong: Springer-Verlag, 1990, S.319
- [102] Lange, K.: Umformtechnik – Blechbearbeitung. Bd. 1. 2.Aufl. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong: Springer-Verlag, 1990, S.84
- [103] Klein, Bernd: FEM – Grundlagen und Anwendungen. Braunschweig: Vieweg, 1990
- [104] Kang, J.H., Park, I.W., Jae, J.S., Kang, S.S.: Asia-Pacific Symposium on Advances in Engineering Plasticity and its Applications. 4, 1998, Seoul, Südkorea: A Study on Die Wear Model of warm and hot Forgings. in *Metals and Materials*, 4 (1998) 3, S. 477-483
- [105] Archard, J.F.: Contact and Rubbing of Flat Surface, *Journal of applied Physics*, 24 (1953), S.981-988
- [106] Eriksen, M., Wanheim, T.: Wear Optimisation in Deep Drawing. Proceedings of the 1st International Conference on Tribology in Manufacturing Processes, 1979
- [107] Monaghan, J., Brazil, D.: International Conference on Flow Processes in Composite Materials: Modelling the Flow Processes of a Particle reinforced Metal Matrix Composite during Machining. *Composites, Part A* 29 (1998), S.87-99
- [108] Hamilton, G.M.: Explicit Equations for the Stresses beneath a sliding spherical Contact. *Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 197C (1983), S. 53 - 59
- [109] Rhenatech GmbH Elektroisoliersysteme (2003): <http://www.rhenatech.com/docs/bayertab.html>
- [110] Norm DIN 2092 09.90: Tellerfedern. Berechnung.

-
- [111] Norm DIN 50 359-1 08.96: Prüfung metallischer Werkstoffe – Universalhärteprüfung – Teil1: Prüfverfahren
- [112] Norm DIN 53 455 08.81. Zugversuch – Prüfung von Kunststoffen
- [113] Norm DIN 53 453 05.75. Schlagbiegeversuch – Prüfung von Kunststoffen
- [114] Argyris, J., Mlejnek, H.-P.: Die Methode der finiten Elemente in der elementaren Strukturmechanik. Band 1. Braunschweig Wiesbaden: Vieweg&Sohn, 1986, S.59-60
- [115] Köhler, C., Decker, H.: Berechnung des Temperaturfeldes eines Sonnenkollektors mit der Finite-Elemente-Methode. Kassel, Gesamthochschule Kassel Universität, Fachbereich 15, Studienarbeit, 1999
- [116] Reichert, W.: Inhomogene Deformation gefüllter Elastomere. Regensburg, Universität, Fakultät Physik, Diss., 1989
- [117] Treloar, L.R.G.: The Physics of Rubber Elasticity. London: Oxford at the Clarendon Press, 1958, S.65 ff.
- [118] Nickel, H., Conrad, R., Völkel, S., Leupold, W., Herfurth, G.: Mathematik für Ingenieur- und Fachschulen. Band 2. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1987.
- [119] Beitz; W., Küttner, K.-H.: Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau. 16.Aufl. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo: Springer Verlag, 1987, S.E2-4
- [120] Kausch, H.-H.: Polymer Fracture. 2. Aufl. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo: Springer Verlag, 1987, S.261
- [121] Assmann, B.: Technische Mechanik, Band.1: Statik. München Wien: Oldenbourg Verlag GmbH, 1987, S.222-226.
- [122] Elias, H.-G.: Makromoleküle. Bd.1: Grundlagen - Struktur - Eigenschaften. 5, völlig neubearbeitete Aufl. Basel Heidelberg, New York: Hüthig und Wepf, 1990, S.954
- [123] Alaoul, M., Vossberg, J., Hochwald, P., Battermann, W.: Patentschrift WO 2004/005385 A1 Aus Kunststoff bestehendes Werkzeug vom 15.1.2004

LEBENS LAUF

Name: Christof Köhler
Geboren: 11.7.1965 in Hagen/ Westf.
Kinder: 1 Tochter, 5 Jahre

Beruflicher Werdegang

Seit 2005 Institut für Astrophysik, Georg-August-Universität Göttingen
Wissenschaftlicher Mitarbeiter für Finite-Elemente-Simulation in der
Instrumentenentwicklung im internationalen Projekt „MUSE“ der European
Organisation for Astronomical Research in the Southern Hemisphere

1998 - 2005 Institut für Neue Materialien gem.GmbH, Saarbrücken
Doktorand

1996 –1998 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover
Wissenschaftlicher Mitarbeiter auf dem Gebiet der
dynamischen Werkstoffprüfung zum Ermüdungsverhalten von Elastomeren

1988 – 1995 Universität Gesamthochschule Kassel
Studium des Maschinenbaus

1993 Abschluss des Diplom I: „Chargenklassifizierung von Thermoplastischem
Polyurethan“, Fa.Freudenberg

1995 Abschluss des Diplom II: „Berechnung des Verformungsfeldes einer
geklebten dicken Zugscherprobe mit der Finiten-Elemente-Methode“,
Institut für Werkstofftechnik, GhK

1985 - 1988 Universität Gesamthochschule Kassel
Berufsausbildung zum Technischen Zeichner

Schul Ausbildung

1985 Abitur an der Freien Waldorfschule Kassel

1971-1974 Grundschule in Grebenstein und Essen-Haidhausen

