

**Skalenübergreifendes tribologisches
Verhalten von hierarchisch
strukturierten biologischen und
technologischen Materialien**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
an der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
– Physik und Mechatronik –
der Universität des Saarlandes

von

Dipl. Ing. (Univ.) Felix Christian Wählich

Saarbrücken

2013

Tag des Kolloquiums:

17.10.2013

Dekan:

Univ.-Prof. Dr. Christian Wagner

Mitglieder des
Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. Uwe Hartmann,
Prof. Dr. Roland Bennewitz,
Prof. Dr. Rainer Birringer,
Dr. Frank Müller

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Felix Wählisch

Die vorliegende Arbeit wurde am INM–Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken im Programmbereich *Nanotribologie* angefertigt. Ich danke dem Institut für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit und insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. E. Arzt, dem wissenschaftlichen Geschäftsführer des Instituts, für die fortwährende Unterstützung des Projektes. Ein großer Dank geht an meinen Betreuer, Herrn Prof. Dr. R. Bennewitz, für die vielen Diskussionen und Gespräche und das Vertrauen in meine Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. Birringer danke ich für die freundliche Übernahme der Berichterstattung.

Zusammenfassung

Ein neuartiges Messgerät wurde durch die Kombination von einem AFM und zwei Tribometern entwickelt. Dieses Gerät ist in der Lage eine Probe mechanisch und tribologisch auf verschiedenen Längenskalen zu charakterisieren. Die Leistungsfähigkeit wird anhand von drei sehr unterschiedlichen Proben und Messaufgaben demonstriert, die im Folgenden beschrieben werden.

Als Erstes wird das Reibungs- und Verschleißverhalten von Graphenlagen auf SiC und Cu untersucht. Die makroskopische Reibung auf SiC ist nach dem Abscheren des Graphens durch die Grenzflächenschicht bestimmt, auf Cu dominiert die Deformation der Oberfläche. Diese Arbeit zeigt außerdem, dass Wasser eine wichtige Rolle in der Reibung von Graphen auf der mikroskopischen Skala spielt.

In der zweiten Untersuchung wird ein transparenter, viskoelastischer Kunststoff deformiert und die anschließende Formrelaxation profilometrisch vermessen. Zusätzlich wird mittels Polarisationsmikroskopie die Spannungsrelaxation bestimmt. Aus beidem zusammen werden die Kriechfolgefunktion und das Relaxationsspektrum berechnet.

Zuletzt wird das Reibungs- und Verschleißverhalten des Periostracums der Miesmuschel im nassen und trockenen Zustand untersucht. Diese Arbeit zeigt, dass es im nass sehr abriebsresistent ist, während es im trockenen Fall schnell verschleißt. Zusätzlich wurden E-Modul und Härte mittels Nanoindentation bestimmt. Alle drei Projekte belegen die Wichtigkeit des skalenübergreifenden Ansatzes in mechanischen Untersuchungen.

Abstract

A novel instrument is developed by combination of an AFM and two tribometers. This instrument is capable of characterizing tribological and mechanical properties of a specimen on different length scales at the same position. It is designed to handle biological hierarchical samples. The performance of the apparatus is proven by three very different samples and measurement tasks described below.

First, friction and wear behavior of graphene layers on SiC and Cu are investigated. The macroscopic friction on SiC is governed by the interfacial layer after delamination of graphene; on Cu it is governed by deformation of the substrate. This work also revealed the dominate role water plays in microscopic friction behavior of graphene.

In the second study, a transparent viscoelastic plastic is deformed and the surface recovery is measured by profilometry. Additionally, polarization microscopy is used to determine the stress relaxation. Both data sets are used to compute creep compliance and retardation spectrum.

Lastly, the friction and wear behavior of the blue mollusk's periostracum is measured under wet and dry conditions. This work demonstrates that the periostracum is highly abrasion resistant when wet, but this wears off rapidly when dry. In addition Young's modulus and hardness are tested via nanoindentation. All three projects demonstrate the importance of multi-scale mechanical investigations.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	III
1 Einleitung	1
1.1 Tribologie	3
1.2 Kontaktmechanik	5
1.3 (Nano-) Indentation	6
2 Instrumentierung	8
2.1 Konzept	8
2.2 Umsetzung	9
2.2.1 Motoren, Mikroskope und Gesamtaufbau	9
2.2.2 (Mikro-) Tribometer	15
2.2.3 Rasterkraftmikroskop	29
3 Reibungsmessungen auf graphenisierten Substraten	32
3.1 Motivation	32
3.2 Materialien	33
3.2.1 Siliziumcarbid	34
3.2.2 Kupfer	36
3.3 Experimentelle Durchführung	36
3.4 Ergebnisse	37
3.4.1 Siliziumcarbid mit Graphen	37
3.4.2 Kupfer mit Graphen	42
3.5 Diskussion	46
3.5.1 Graphenisiertes Siliziumcarbid	46
3.5.2 Graphen auf Kupfer	49
3.6 Zusammenfassung	50
4 Formrelaxation von kratzresistentem Kunststoff	52
4.1 Motivation	52
4.2 Lineare, viskoelastische Materialien	53
4.2.1 Mechanische Ersatzschaltbilder	54
4.2.2 Spektrale Darstellung	56
4.3 Materialien	59
4.3.1 Materialsynthese	59

4.3.2	Materialcharakterisierung	60
4.4	Experimentelle Durchführung	64
4.4.1	Nanoindentation	64
4.4.2	MuScaT Experimente	64
4.5	Ergebnisse	71
4.5.1	Relaxation nach Entlastung	71
4.5.2	Mikroindentation	74
4.5.3	Kontrollexperiment mittels Nanoindentation	78
4.6	Diskussion	83
4.7	Zusammenfassung	85
5	Reibung und Verschleiß des Periostracums von <i>Mytilus</i> sp.	87
5.1	Motivation	87
5.2	Materialien	89
5.2.1	Taxonomie	89
5.2.2	Morphologie	90
5.2.3	Habitat	90
5.2.4	Die Rolle des Periostracums	91
5.3	Experimentelle Durchführung	92
5.3.1	Präparation der Muscheln	93
5.3.2	Tribometermessungen	93
5.3.3	Messen in Salzwasser	93
5.3.4	Nanoindentation	95
5.4	Ergebnisse	95
5.4.1	Messungen an Luft	96
5.4.2	Messungen in Salzwasser	102
5.5	Diskussion	111
5.5.1	Erkenntnisse aus den Messungen	111
5.5.2	Reflexion der Messroutine	113
5.6	Zusammenfassung	114
6	Zusammenfassung und Ausblick	116
	Danksagung	119
	Literaturverzeichnis	120

Abkürzungsverzeichnis

ADC	Analog Digital Converter (Analog-Digital-Wandler)
AFM	Atomic Force Microscope (Raster-Kraft-Mikroskop)
DMTA	dynamisch-mechanische thermische Analyse
DSC	Dynamic Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
FOS	Fiberoptischer Sensor
MB	Messbereich
MuScaT	Multi Scale Tester (Multiskalen Tester)
OEM	Original Equipment Manufacturer
SEM	Scanning Electron Microscope (Raster-Elektronen-Mikroskop)
SLS	Standard linear Solid (Standard-linearer Festkörper)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
XPS	Xray Photon Spectroscopy (Röntgenphotonenspektroskopie)

1 Einleitung

Seit Jahrtausenden bedienen sich Menschen der Kombination verschiedener Materialien, um die Funktionalität von Gebrauchsgegenständen wie Kleidung, Waffen oder Unterkünften zu verbessern. Kompositbögen aus einem Verbund von Tiersehnen, Holz und Horn sind deutlich leistungsfähiger als reine Holzbögen. Fachwerkhäuser bestehen aus einem Holzskelett, das die Struktur sowie die Festigkeit vorgibt und aus Flechtwerk, Lehm oder Ziegeln, um für die nötige Isolation zu sorgen. Insbesondere Vorbilder in der Natur demonstrieren seit Millionen von Jahren die Leistungsfähigkeit von Materialkompositen, die aus relativ schwachen Materialien beeindruckend leistungsfähige Gebilde hervorbringen.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass Wissenschaftler, insbesondere Materialwissenschaftler, sich von biologischen Systemen inspirieren lassen, um diese Konzepte zu verstehen und auf technische Materialien anzuwenden. Natürliche Verbundwerkstoffe aus organischen Komponenten und Mineralien, wie Knochen [1] oder die Schalen von Muscheln [2] stoßen auf großes Interesse. Gemessen am jeweils zum Einsatz kommenden Mineral, z.B. Kalziumkarbonat bei der Muschelschale, sind die Bruch- und Abriebfestigkeiten deutlich höher, als es vom reinen Mineral zu erwarten wäre. Aber auch reine Polymere, wie Spinnenseide [3] oder Horn [4] sind Gegenstand aktueller Forschung. Unabhängig vom untersuchten System finden sich dabei immer wieder hierarchisch organisierte funktionale Strukturen, die sich durch alle Größenskalen ziehen und eine übergeordnete funktionierende Einheit bilden. Erst durch die Strukturierung in Verbindung mit der Kombination aus verschiedenen Materialien erreicht das System seine herausragenden Eigenschaften. Diese funktionellen Strukturen können im Nanometerbereich beginnen (z.B. der Proteinfaltungsstruktur in Spinnenseide) und setzen sich, je nach System, über viele Größenordnungen bis in den Millimeterbereich fort. In der Natur werden oft diverse Größenordnungen in nur einem System kombiniert; es wird von hierarchischen Strukturen gesprochen. Dazu wurden diverse Übersichtsartikel, z.B. Lakes [5], Meyers *et al.* [6] und Fratzl *et al.* [7] veröffentlicht.

Zur Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie ihres jeweiligen funktionellen Einflusses müssen auf verschiedenen Größenskalen sowohl Strukturaufklärungen wie auch mechanische Untersuchungen durchgeführt werden. Viele der gut untersuchten Mechanismen zeichnen sich vor allem durch eine große Gleichförmigkeit und Reproduzierbarkeit in Form und Mikrostruktur aus, wie z.B. beim Perlmutter [2], dem Glasschwamm [8], oder dem Zahn des Seeigels [9]. Andere Strukturen, wie Knochen oder Baumstämme, zeigen bekanntermaßen lokal sehr unterschiedliche mechanische Eigenschaften. In solch einem Fall kann ein Vergleich der mechanischen Werte auf verschiedenen Größenskalen nur dann zu einem sinnvollen Ergebnis führen,

wenn die Daten an der selben Stelle mit einer vergleichbaren Methode erhoben werden. Dies ist mit Einzelgeräten, zwischen denen die Probe manuell transferiert werden muss, jedoch nur schwer oder sogar unmöglich.

Mittlerweile ist vielen Forschern bewusst, dass die Kombination von verschiedenen Messmethoden im selben Gerät nützlich und vorteilhaft ist. Allein in der Tribologie, der Wissenschaft von Reibung und Verschleiß, finden sich in den letzten Jahren diverse Aufbauten, die durch eine Kombination von Methoden nicht nur zeiteffizienter messen, sondern auch einen Mehrwert an Erkenntnis erreichen. Daher kombinierten z.B. Strauss *et al.* ein Raman-Spektrometer mit einem Tribometer, um Entstehung und Zusammensetzung sogenannter Tribofilme zu untersuchen [10]. Korres *et al.* verbanden ein Tribometer mit einem holographischen Mikroskop und einem Rasterkraftmikroskop, um während der Tribometermessung Reibung, Verschleiß und Deformation der Oberfläche zu analysieren [11].

Um speziell auf die Erfordernisse hierarchisch strukturierter Materialien einzugehen ist es notwendig, korrelativ auf mehreren Größenskalen zu messen. Anders als die oben erwähnten Kombinationsaufbauten basiert der in dieser Arbeit vorgestellte Multiskalen Tester daher nicht auf der Kombination verschiedener Methoden. Statt dessen wird die Kombination gleichartiger, aber dennoch komplementärer Methoden angestrebt, die auf verschiedenen Skalen am selben Punkt einer Probe miteinander verknüpft sind. Die hier vorgestellte Kombination von Messgeräten zum MuScaT ist weltweit einzigartig. Der MuScaT ist eine Kombination von makroskopischen Tribometern und einem nanoskopischen Tribometer, also einem AFM, das auch Reibungsmessungen durchführen kann. Mit jeder Messstation kann die exakt selbe Stelle untersucht werden, sodass auch inhomogene biologische Proben sinnvoll charakterisiert werden können. Die besondere Stärke des MuScaT soll nicht jede einzelne Messstation, sondern die Kombination mit den anderen Messstationen sein. Der Schwerpunkt soll dabei weniger auf strukturellen Untersuchungen, sondern auf mechanischem Testen und der Tribologie liegen. Der MuScaT ermöglicht sowohl das Messen von Reibung und Verschleiß auf verschiedenen Größenskalen am selben Punkt, als auch die Untersuchung lokaler mechanischer Eigenschaften mittels Indentationsexperimenten, sowie die topographische Abbildung zum Beispiel vor und nach tribologischen Untersuchungen. Normalerweise werden die makroskopische Tribologie und die Nanotribologie getrennt behandelt. Der MuScaT ist somit auch ein erster Schritt der Vereinigung dieser beiden Grundlagenforschungsbereiche.

Der Aufbau des MuScaT war ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit. Seine Konzeption und Umsetzung wird in Kapitel 2 beschrieben. Darauf folgen drei konkrete Anwendungsbeispiele des MuScaT auf drei sehr unterschiedlichen Systemen, um die Vielseitigkeit des Geräts zu demonstrieren. Der jeweilige Stand der Technik wird am Anfang der Kapitel erläutert.

Zuerst werden in Kapitel 3 zwei technische Materialien untersucht, nämlich SiC und Kupfer. Auf beiden Substraten wurden atomare Graphenlagen gewachsen, die insgesamt zu einer Kombination zweier Längenskalen führte. Die Reibungs- und Verschleißmechanismen wurden mikrotribologisch und nanotribologisch untersucht.

Anschließend werden im 4. Kapitel Kunststoffe mit unterschiedlichen Anteilen an

Nanopartikeln im Hinblick auf ihr viskoelastisches Verhalten betrachtet. Hier waren die Nanopartikel und die Matrixpolymere die hierarchischen Elemente. Durch die Kombination von Polarisationsmikroskopie, Mikro- sowie Nanoindentation und Profilometrie konnte Form- und Spannungsrelaxation der Kunststoffe in Kratzversuchen bestimmt und in Abhängigkeit des Nanopartikelgehalts ausgewertet werden.

Abschließend werden in Kapitel 5 Reibung und Verschleiß der Außenhaut der Miesmuschelschale untersucht. Dieses dünne, sogenannte Periostracum besteht aus mehreren Komponenten und ist die äußerste Schutzschicht der Muschel gegen Abrieb und Fressfeinde. Mit dem MuScaT war es möglich, die Messungen an der Probe ohne vorbereitende präparative Schritte unter naturnahen und damit authentischen Bedingungen durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Reibungs- und Indentationsmessungen an verschiedenen Individuen sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand durchgeführt.

Nicht nur die Proben, sondern auch die Messaufgaben sind so unterschiedlich und komplex, dass sie mit einzelnen Geräten nicht zu bewältigen sind. Die untersuchten Proben nicht so viele hierarchische Ebenen wie die oben erwähnten, bekannten Beispiele auf. Allerdings belegt die Wahl der Methoden und Proben die Produktivität und Versatilität des MuScaT, womit das Ziel der Experimente in Hinblick auf diese Arbeit erreicht wurde. Mit dem MuScaT konnten zahlreiche offene Fragen geklärt und neue Erkenntnisse über einige besondere natürliche und künstliche Werkstoffe gewonnen werden.

1.1 Tribologie

Aufgrund der enormen Vielfalt an Arbeitsgebieten, die unter den Begriff Tribologie fallen, sollen in diesem Kapitel nur die wichtigsten verwendeten Fachwörter und die fundamentalen Konzepte erläutert werden. Die Auswahl der dargestellten Konzepte richtet sich nach den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten. Typische Standardwerke der Tribologie sind z.B. [12] und [13].

Die Tribologie (griechisch: Reibungslehre) wurde als wissenschaftliches Arbeitsfeld 1964 von David Tabor eingeführt. Die Definition der Tribologie gemäß dem Arbeitsblatt 7 der Gesellschaft für Tribologie e.V. (Ausgabe August 2002) lautet:

„Tribologie ist die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Sie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung, und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein.“

Wie in der Definition erwähnt, befinden sich in tribologischen Systemen immer zwei Körper im Kontakt und in relativer Bewegung zueinander. Im Rahmen dieser Arbeit wird es immer eine zu untersuchende *Probe* geben, sowie einen sogenannten *Gegenkörper*. In einem tribologischen Experiment wird die Probe zuerst mit dem Gegenkörper in Kontakt gebracht, anschließend werden sie lateral gegeneinander

verfahren. Ein Kraftmesssystem kann sowohl die senkrecht zur Probenoberfläche wirkende *Normalkraft* F_N messen, als auch die durch die seitliche Relativbewegung induzierte *Lateralkraft* F_L oder auch *Reibungskraft*. Die Ursache der Lateralkraft sind entweder lokal im Kontakt wirkende Kräfte, die für die Bewegung überwunden werden müssen, oder räumliche Hinderungen, wie Rauigkeiten. Die Energie kann über Wärme-, Schall-, Licht- oder Stromentwicklung, viskoplastische Deformation (Pflügen, Abrasion, Fließen), Adhäsion und Kohäsion, Korrosion, Oxidation, Absorption, etc. dissipieren. Der *Reibungskoeffizient* μ , auch *Reibwert* genannt, gibt das lineare Verhältnis zwischen Lateralkraft und Normalkraft an (Amontons erstes Gesetz).

$$F_L = \mu F_N$$

In zahlreichen Fällen ist diese lineare Näherung gut genug, um ein trockenes Tribosystem zu beschreiben; daher wird die Definition des Reibungskoeffizienten in den Ingenieurwissenschaften gerne verwendet. In der Physik wird der Reibungskoeffizient als die lokale Steigung der Lateralkraft in Abhängigkeit der Normalkraft formuliert:

$$\mu = \frac{dF_L}{dF_N} \quad (1.1)$$

Während die erste Definition ein lineares Verhalten voraussetzt, können mit Letzterer auch nichtlineare Phänomene beschrieben werden; es sind sogar negative Reibungskoeffizienten möglich [14].

Bowden und Tabor [15] beschäftigten sich vorrangig mit der Trockenreibung von Metallen. Ihre Argumentation erlaubt eine nicht rein phänomenologische Betrachtung der Reibung; sie beschreiben die Lateralkraft als das Produkt einer Schersteifigkeit τ eines Kontakts und der Kontaktfläche A .

$$F_L = \tau A \quad (1.2)$$

Diese Schersteifigkeit beschreibt die notwendige Kraft pro Fläche, die überwunden werden muss, um den alten Kontakt zu lösen, etwa z.B. durch plastische Deformation. Setzt man Gleichung 1.2 in Gleichung 1.1 ein, ergibt sich:

$$\mu = \frac{d\tau}{dF_N} F_L + \tau \frac{dA}{dF_N} \quad (1.3)$$

Da sich Metalle praktisch nur elastisch deformieren oder plastisch verformen, bedeutet dies für Bowden und Tabor, dass die Schersteifigkeit nicht von der Normalkraft abhängig ist, also $\frac{d\tau}{dF_N} = 0$ bzw. näherungsweise $\tau = \tau_0 + \alpha F_N$ gilt, wobei α vernachlässigbar ist. Der letzte Term, $\frac{dA}{dF_N}$, wird in der Kontaktmechanik behandelt, die im folgenden Unterkapitel beschrieben wird.

Der von Bowden und Tabor vorgeschlagene formale Rahmen zur Beschreibung von Reibungsphänomenen findet heute allgemein Anwendung in der Tribologie.

1.2 Kontaktmechanik

Die Kontaktmechanik beschäftigt sich mit der Deformation von Festkörpern, die an einem oder mehreren Punkten miteinander in Kontakt sind. Ein sehr gutes Werk über Kontaktmechanik wurde von Johnson [16] publiziert.

Die ersten quantitativen Überlegungen, wie sich zwei elastische Körper im Kontakt gegenseitig verformen, geht auf Heinrich Hertz zurück [17]. Voraussetzung ist ein konformer Kontakt zwischen den beiden Kontaktflächen. Rauigkeit, Adhäsion oder attraktive Einflüsse werden vernachlässigt. Der Ansatz liefert analytische Lösungen für die Deformation einiger wohldefinierter Körperformen, z.B. von Kugeln oder Zylindern. Für die Deformation eines elastischen Halbraumes mit dem Elastizitätsmodul E und der Poissonzahl ν mit einer unendlich harten Kugel mit dem Radius R ergibt sich bei einer Kraft F die Eindringtiefe d als:

$$F = \frac{4}{3} \frac{E}{1 - \nu^2} \sqrt{Rd^3} \quad (1.4)$$

Die Kontaktfläche A zwischen Kugel und elastischer Halbebene ergibt sich zu:

$$A = \pi R d \quad (1.5)$$

Die Kombination der Gleichung 1.2 mit diesen Ausdrücken ergibt eine Abhängigkeit zwischen Lateralkraft und Normalkraft gemäß:

$$F_L = \tau F_N^{\frac{2}{3}} \sqrt[3]{\left(\frac{3}{4} \frac{1 - \nu^2}{E}\right)^2 R}$$

Abgesehen von diversen anderen Erweiterungen von Hertz' einfachen Annahmen soll hier insbesondere die Theorie von Greenwood und Williamson erwähnt werden [18]. Die Theorie berücksichtigt die Rauigkeit der Kontaktflächen, was zu vielen, kleineren Kontakten innerhalb der scheinbaren Kontaktfläche führt. Sie gehen von einer gaussverteilten Rauigkeit aus und finden numerisch, dass die Kontaktfläche proportional zur Normalkraft F_N skaliert, was Amontons erstem Gesetz entspricht. Persson [19] betrachtet nicht nur die Rauigkeit auf einer Skala, er beschreibt die Rauigkeit der Oberfläche mit Hilfe einer fraktalen Dimension. Zusätzlich berücksichtigt Persson die elastische Kopplung zwischen einzelnen Kontakten, sodass die Theorie auch für größere Normalkräfte gilt. Basierend auf molekulardynamischen Simulationen bestätigt Persson sowohl Amontons Gesetz für genügend steife Materialien, als auch Hertz, bei ausreichend wenig steifen Materialien und im Falle von Reibung auf Gummi bei genügend hoher Geschwindigkeit zwischen Probe und Gegenkörper [20].

1.3 (Nano-) Indentation

Eine Indentation beschreibt das Eindringen einer Probe mit Hilfe eines Prüfkörpers, dem sogenannten Indenter. Ein typisches Eindrucksexperiment besteht aus einem Belastungsteil, gegebenenfalls einem Teil konstanter Kraft, Vorschub oder Eindringtiefe und einem Entlastungsteil. Je nach Größe des Eindrucks wird von Indentation, Mikroindentation oder Nanoindentation gesprochen. Dabei wird sowohl der Vorschub des Indenters als auch die normale Kraft kontinuierlich gemessen. Seit etwa 1990 sind Nanoindenter in der Lage, die Deformation des Kraftmessers aktiv durch den Vorschub des Indenters auszugleichen, sodass die Eindringtiefe in die Probe direkt gemessen werden kann. Während des Indentationsvorgangs kann entweder die Kraft oder die Eindringtiefe geregelt werden. Aus den so gewonnenen Kraft-Eindringtiefe-Kurven können der Elastizitätsmodul und die Härte bestimmt werden. Dafür hat sich die Auswertungsmethode von Oliver und Pharr [21] durchgesetzt. Sie ist optimiert für die Nanoindentation von rein elastisch-plastischen Materialien.

Zuerst wird die Steifigkeit S der Probe als Steigung der Kraft F über die Eindringtiefe d zu Beginn des Entlastungsteils bestimmt.

$$S = \frac{\partial F}{\partial d}$$

Dadurch dass sich der Indenter beim Entlastungsvorgang rückwärts bewegt, wird sichergestellt, dass keine plastische Deformation stattfindet. Die Härte H als Maß des Widerstands der Probe gegen Verformung wird als das Verhältnis der maximalen Kraft zu maximalen Kontaktfläche A definiert:

$$H = \frac{F_{max}}{A_{max}}$$

Der Elastizitätsmodul ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A}$$

Hier ist β ein empirischer Faktor, der mit der Indenterform zusammenhängt, A ist die Kontaktfläche zwischen Indenter und Probe und E_{eff} ist der effektive reduzierte Elastizitätsmodul und ergibt sich als Kombination der Elastizitätsmoduli und Poissonzahlen des Indentermaterials (Index I) und der Probe (Index P):

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu_I^2}{E_I} + \frac{1 - \nu_P^2}{E_P}$$

Für die Indentation eines elastischen Halbraums mit einer unendlich harten Kugel ergibt sich als Spezialfall:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{E_P}{1 - \nu^2} \sqrt{A} \quad (1.6)$$

Zur Bestimmung der Kontaktfläche ersetzen Oliver und Pharr die analytische Kontaktmechanik, die für normale Indentationen angewendet wird: Bei der Nanoindentation wird die Kontaktfläche in Abhängigkeit der Eindringtiefe für jeden Indenter einzeln, empirisch über mehrere hundert Indentationsvorgänge mit verschiedener Eindringtiefe kalibriert und deren Verlauf mittels eines Polynoms approximiert. Die gesamte Methode zur Auswertung von Nanoindentationsexperimenten ist in [22] detailliert beschrieben.

2 Instrumentierung

In diesem Kapitel werden die einzelnen Komponenten des Messaufbaus beschrieben. Dazu werden nicht nur ihre Funktionsweise erklärt und Spezifikationen sowie Fehlerquellen erörtert, sondern auch die Gründe für die Wahl bestimmter Komponenten werden erläutert. An einigen Stellen wird diese Auswahl retrospektiv bewertet.

2.1 Konzept

Eines der Ziele dieser Arbeit war es, ein Gerät zu entwickeln, das mechanische Eigenschaften einer Probe orts aufgelöst über mehrere Größenordnungen an derselben Stelle unter kontrollierten Umgebungsbedingungen vermessen kann. Für kleinste Strukturen war ein Rasterkraftmikroskop (nm bis μm), für größere Strukturen ein Nanoindenter (μm bis mm) vorgesehen. Im Laufe der Arbeit wurde der Messaufbau auf tribologische Experimente optimiert, sodass statt des Nanoindenters ein Mikrotribometer implementiert wurde.

Das Gerät mit dem Namen MuScaT wurde von Anfang an für eine große Probenvielfalt konzipiert. Ein offensichtlicher Unterschied zwischen biologischen Proben (z.B. Knochen) und technischen Materialien (z.B. Stahl) ist, dass die Probengeometrie oftmals kaum vorgegeben werden kann. Gebräuchliche Messvorschriften gemäß DIN oder ISO sind daher nicht immer anwendbar. Gerät und Messvorschriften müssen den außergewöhnlichen Anforderungen biologischer Proben angepasst sein.

Um manchen biologischen Proben, z.B. Wasserorganismen gerecht werden zu können, ist es außerdem zwingend notwendig, dass sämtliche Messungen auch unter Wasser bzw. bei einstellbarer Luftfeuchte ausgeführt werden können. Jeder Messkopf sollte in einer Petrischale arbeiten können. Der MuScaT muss in der Lage sein, Proben verschiedenster Größe und Form zu vermessen, sodass mögliche Artefakte durch Präparation wie Zuschneiden und Befestigen minimiert werden können und so nah wie möglich am natürlichen Zustand gearbeitet werden kann.

Biologische Materialien sind im Regelfall weder homogen noch isotrop. Daher ist es wichtig, dass skalenabhängige Untersuchungen von Materialeigenschaften an derselben Stelle durchgeführt werden, um den Beitrag der kleinsten funktionellen Einheiten zum makroskopischen Ganzen korrekt bewerten zu können. Zu diesem Zweck muss ein positionsgenauer Wechsel zwischen einzelnen Messstationen gewährleistet sein. Bei Verwendung von mehreren Stand-Alone Geräten, ist dies, wenn überhaupt, nur mit großem Aufwand realisierbar, was zeitkritische Anwendungen aufgrund von z.B. Austrocknung oder Alterung ausschließt. Um diesen Vorteil einer Kombination von Messgeräten zu maximieren sollen nicht nur einzelne Messgeräte nebeneinander

gestellt werden sondern sie sollen zu einem neuen Gerät kombiniert werden, sodass sämtliche Messungen zentral und automatisiert durchgeführt werden können.

Biologische Proben weisen typischerweise eine nennenswerte Topographie auf, sodass die Positionierung der Messköpfe mittels eines Aufsichtmikroskops (Top-View Optik) nicht ausreichend erschien - statt dessen soll die gewünschte Position mittels zweier Kameras, die eine seitliche Sicht ermöglichen, (Side-View Optik) angefahren werden. Um dieser Aufgabe gerecht zu werden, müssen die Mikroskope sowohl die Spitze eines AFM Cantilevers auflösen, als auch einen makroskopischen Prüfkörper abbilden können. Außerdem ist ein großer Arbeitsabstand von Nöten, um den Probenraum nicht zu limitieren.

2.2 Umsetzung

Die Auswahl von Komponenten sowie der Anteil an Eigenentwicklung mussten dem Zeitrahmen und dem Budget angepasst werden. Eigenentwicklungen sind zeit- und kostenintensiv, sodass es sinnvoll ist, im Rahmen der Leistungsanforderungen passende, marktreife Teilprodukte zu identifizieren und die Entwicklungszeit nur auf ihre Kombination zum Gesamtaufbau zu verwenden. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten im Detail beschrieben und ihre Auswahl im Vergleich zu anderen Möglichkeiten begründet.

2.2.1 Motoren, Mikroskope und Gesamtaufbau

Exkurs zu Motoren

Zum Verständnis des folgenden Abschnitts ist es unumgänglich, einige Grundlagen der Linearantriebstechnik zu erörtern. Um die Leistungsfähigkeit eines Mehrachsensystems korrekt zu bewerten sind eine Vielzahl an Kenngrößen zu beachten. Überraschend viele Hersteller bieten in dieser Hinsicht unvollständige Datenblätter oder optimistische Werte, gemessen am beworbenen System. Ein hervorragendes Whitepaper zur korrekten Auswahl und Anwendung von Motoren ist die „Complete Engineering Reference“ von Aerotech Inc. (Pittsburgh, USA), an die dieser Abschnitt angelehnt ist.

Um die Leistungsfähigkeit einer Positionierungsachse für sich zu beurteilen, werden im Wesentlichen drei Kennwerte benötigt. Die Genauigkeit als erster Kennwert beschreibt, wie exakt die Achse ihre Position bestimmen kann und ist abhängig vom Positionsmesssystem (z.B. Linear-Encoder oder Interferometer), von der Antriebsart (z.B. Kugelgewindtrieb oder Linearmotor) und von der Güte der Führung. Der zweite Kennwert, die Wiederholbarkeit, beschreibt, wie genau die Achse wieder am selben Punkt auskommt. Die aussagekräftigere, bidirektionale Wiederholbarkeit beschreibt dies beim Anfahren der Position aus beiden Richtungen und trägt damit insbesondere dem Totgang und der Hysterese des Systems Rechnung. Der letzte Kennwert ist die Auflösung. Sie ist der kleinstmögliche Schritt, den die Achse ausführen kann und

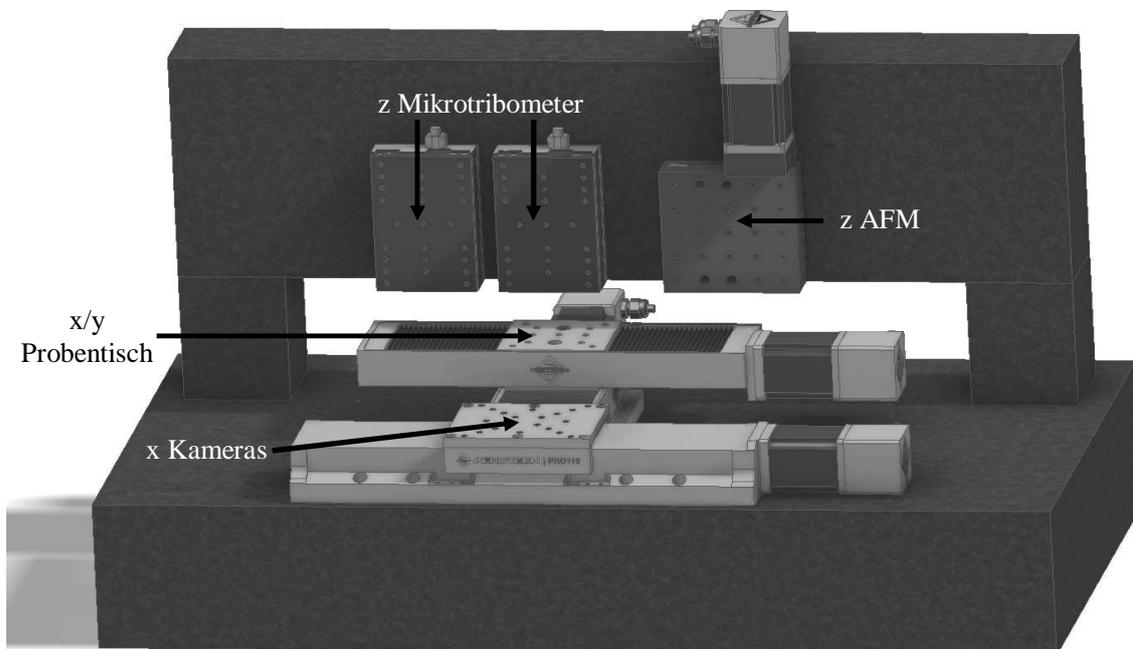
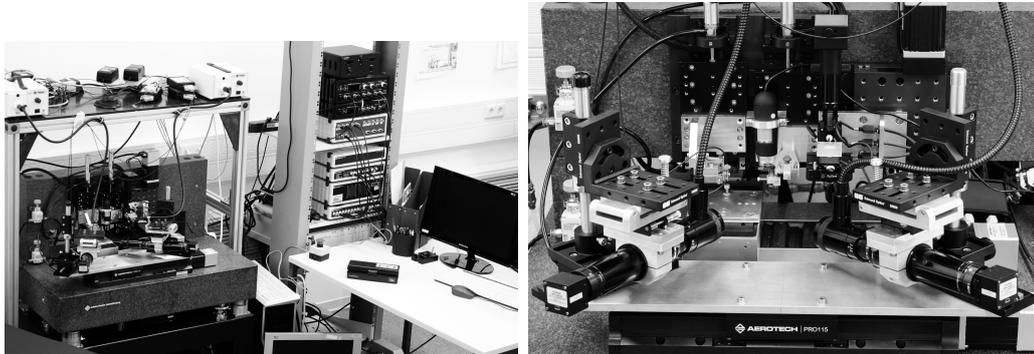


Abbildung 2.1: Oben: Links eine Übersicht über den gesamten MuScaT Messplatz. Rechts eine Nahaufnahme des MuScaT.

Unten: Schematisches 3D Modell des Messaufbaus, ohne Messköpfe. Für Interaktivität bitte das Bild anklicken (verfügbar für Adobe Acrobat ab Version 7.0).

ist damit ungleich der Genauigkeit. Hier sind Antriebsart, Führung, Reibung und maschinelle Nachgiebigkeit entscheidend.

Kombiniert man Achsen miteinander oder bringt einen Aufbau auf einer Achse an gibt es weitere, größtenteils durch Produktionsungenauigkeiten bedingte Faktoren zu berücksichtigen, die sich deutlich auf die effektive Auflösung des Gesamtaufbaus auswirken können. Die Gradheit (straightness) einer Achse beschreibt die Abweichung senkrecht zur Bewegungsrichtung in ihrer Ebene, die Ebenheit (flatness) die Abweichung aus dieser Ebene heraus. Die Anstellwinkel (pitch, roll) beschreiben den Winkel zwischen der idealen Ebene und der Platte, die der Motor in der Führung verfährt. Zusammen mit dem Gieren (yaw) der Platte werden sämtliche eben genannten Winkelfehler des Systems um so deutlicher, je weiter entfernt vom Zentrum der Platte gearbeitet wird. Sie ergeben einen sogenannte Abbe Fehler für darauf montierte Achsen, welcher den Winkel zwischen Führung und Antrieb bzw. Positionsmesser beschreibt. Diese Fehler werden durch einen Aufbau mit Ausleger weiter erhöht, da die entstehenden Drehmomente das Gesamtsystem verkippen. In diesem Sinne ist die Ebenheit des Basisgerüsts von entscheidender Bedeutung für den Aufbau, ebenso wie der korrekte Winkel zwischen den einzelnen Achsen.

Die Spezifikationen bezüglich Belastbarkeit und physikalischer Leistung, die ebenfalls wichtig sein können, werden hier nicht behandelt, da sie kein Auswahlkriterium waren.

Abschließend sollen hier noch in Kürze die beiden im Aufbau zum Einsatz kommenden Elektromotortypen erläutert werden. Die Achsen werden durch einen bürstenlosen Servomotor angetrieben, bei dem elektrische Energie mit Hilfe von Permanentmagneten und Spulen in eine Bewegung umgesetzt wird. Bei den zum Einsatz kommenden Kugelgewindetriebachsen wird die erzeugte Rotationsbewegung mittels eines Kugelgewindetriebs in die Translation umgesetzt. Die aktuelle Position wird in diesem Fall über einen kontaktlosen Rotationsencoder ermittelt. Die andere Achsenart ist eine sogenannte Linearmotorachse, bei der die elektrische Energie direkt in eine Translationsbewegung umgesetzt wird. Das bedeutet, dass der Antrieb keine mechanische Verbindung zur Platte hat und somit ständig aktiv geregelt werden muss. Der Vorteil dieser Antriebsart ist, dass eine solche Achse keinen Totgang hat. Bei diesen Antrieben wird die Position mittels eines kontaktlosen Linearencoders ermittelt.

Der richtige Motor für die jeweilige Aufgabe

Für die Umsetzung der Messaufgaben werden eine Reihe von Motoren benötigt. Prinzipiell muss die relative Position zwischen der Probe und der jeweiligen Messstation in allen Raumrichtungen eingestellt werden können. Außerdem muss ein automatischer Wechsel zwischen den Messstationen möglich sein. Der Antrag sah in einer ersten Skizze ein Karussell für die Messstationen sowie eine Dreiachsverfahrenheit zur Probenpositionierung vor. Um die Probenausmaße nicht deutlich zu beschränken, ist es notwendig einen relativ großen Hub von mehreren Zentimetern zu ermöglichen. Aufgrund der oben beschriebenen Winkelfehler sind Stapel von Motoren und Hubmotoren besonders ungenau. Somit fiel die Entscheidung auf

ein sogenanntes Split Axis Design. Dabei sorgt ein Achsenkreuz am Boden für die laterale Positionierung (x und y Richtung) der Probe, während jede Messstation ihre eigene Achse zum Annähern erhält (z Richtung). Diese Achsen werden senkrecht an einer Brücke befestigt, wodurch eine Hubbewegung zu Gunsten einer direkten Translationsbewegung vermieden wird.

Um eine genaue Positionierung unter den makroskopischen Messspitzen zu erreichen, sollte die Positionierung präziser als die Kontaktfläche des Messkopfes sein. Der typische Spitzenradius eines Berkovich Indenters liegt im Bereich von 100 nm. Eine x/y Verfahreinheit mit einer Genauigkeit und Auflösung von 100 nm von ausreichender Verfahrestrecke kostet momentan ca. 40 k€. Daher wurde entschieden, dass es ausreichend ist, die vermessene Stelle im Rasterbereich des AFMs wiederzufinden, womit eine effektive Positionsgenauigkeit von 10 μm ausreichend ist. Diese Präzision ist relativ einfach mit Kugelspindeltriebachsen zu erreichen. Für die Kameras, die parallel zur Probe zwischen den Messstationen verfahren werden, ist aufgrund des Sichtfeldes eine ungenauere Achse vollkommen ausreichend. Um das AFM anzunähern ist ein z Motor von Nöten der μm Schritte fahren kann und seine Position sehr genau hält. Damit waren Linearantriebsachsen ausgeschlossen, da diese aufgrund der ständigen Regelung im Bereich der Auflösung des AFMs zittern - eine feste Verbindung zwischen Motor und Platte ist notwendig. Für die geplanten Tribometer sollte eine sehr genaue Bewegung an und in die Probe möglich sein. Diese wird im Aufbau durch Linearmotorachsen realisiert, die sich durch eine besonders hohe Auflösung auszeichnen. In der Tabelle 2.1 werden die Kenndaten der einzelnen Motoren zusammengefasst.

Anmerkungen zum endgültigen Aufbau

Motoren samt Controller (A3200) und Granitplatte wurden als Gesamtsystem von Aerotech bezogen. Durch den fachmännischen Zusammenbau wurde sichergestellt, dass die notwendigen Spezifikationen tatsächlich erreicht wurden. Das Achsenkreuz ist mit einer Orthogonalität von maximal 5 mrad Abweichung montiert. Der Granit samt Brücke, auf den die Achsen montiert wurden, hat eine Ebenheit von etwa 2 μm und verschlechtert damit nicht die effektiven Abbe Fehler der Achsen. Ebenso ist die Brücke exakt orthogonal. Granit hat zwei Eigenschaften, die ihn zu einem idealen Material für Präzisionsanwendungen machen. Zum einen ist der thermische Ausdehnungskoeffizient äußerst gering und zum anderen ist das hohe Gewicht ideal zum Herabsetzen der Eigenfrequenz des Systems.

Zur weiteren Schwingungsentkopplung wurde der Aufbau auf eine von der Firma Bilz (Stuttgart, Deutschland) angepasste passive Luftfederdämpfung gestellt. Die zahlreichen Kabel, die an die einzelnen Komponenten angeschlossen werden mussten, wurden mittels einer Kabelbrücke zugentlastet. Obwohl die x Achse gemäß Spezifikation die größeren Winkelfehler hat, war es dennoch sinnvoll die y Achse auf die x Achse zu montieren, da so die entstehenden Drehmomente minimiert werden, was insgesamt zu kleineren Abweichungen führt. Die bidirektionale Wiederholgenauigkeit konnte in der Summe mit einer sog. Manhattan Probe (ein lithographisch hergestelltes Gitter,

mit eindeutig beschrifteten Quadraten) mit Hilfe des AFMs auf besser als 10 μm verifiziert werden. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf Reibungsexperimenten lag, wären präzisere x/y Achsen wünschenswert gewesen, um eine höhere Auflösung und Genauigkeit bei diesen Experimenten zu erreichen. Allerdings ist dieses Limit nur bei kleinen Verfahrenswegen, geringen Geschwindigkeiten und hohen Datenraten von Belang.

Ein erwähnenswerter Bestandteil der z Linearmotorachsen der Indenter ist ein Druckluftzylinder, der pneumatisch eine Gegenkraft zur Gewichtskraft der Platte samt Anbauten erzeugt, sodass im Ruhezustand nur wenig Energie verbraucht wird. Besonders positiv ist, dass die Platten ohne Stromversorgung nicht nach unten rutschen, was Schadensfälle vermeidet. Es ist anzumerken, dass die z Achsen mit Linearantrieb für Nanoindenter keine gute Wahl wären, da sie nur eine Positionsstabilität von $\pm 3 \text{ nm}$ haben, die durchaus im Bereich der Auflösung dieser Geräte liegt. Für die später beschriebenen und tatsächlich im MuScaT verwendeten Mikrotribometer (siehe Kapitel 2.2.2) waren sie aber eine gute Wahl, da die Auflösung der Achsen etwa mit der Genauigkeit der FOS zusammenfällt.

Mikroskope

Es war offensichtlich, dass ein Mikroskop mit fester Vergrößerung nicht in der Lage sein kann, sowohl eine Cantileverspitze als auch einen makroskopischen Prüfkörper abzubilden. Somit musste entweder ein Objektivkarussell oder eine Zoomoptik eingesetzt werden. Eine besondere Herausforderung war der Arbeitsabstand, der im Bereich von 10 cm liegen musste, um die Probenausmaße nicht zu beschränken. Insgesamt wurden zwei Anbieter für mögliche Systeme gefunden, Navitar (New York, USA) und Keyence (Osaka, Japan). Zwar ist das System VHX-2000 von Keyence technisch ausgereifter, mit vielen nützlichen Features für die Mikroskopie versehen und lieferte im Test bessere Ergebnisse, dennoch gab es zwei gute Gründe für die Wahl von Navitar: Zum einen ist das Keyence System vergleichsweise teuer und zum anderen ist es ein Stand-Alone Gerät, das keine Einbindung in den Gesamtmessaufbau erlaubt. Im Gegensatz dazu ist die Navitar Optik mit 12x Zoom ein recht günstiges, modulares Linsensystem, das ebenfalls die Erfordernisse an Auflösung und Arbeitsabstand (80 mm) erfüllen kann. Mittels standardisiertem C-Mount können passende OEM Kameras angeschlossen und in das System eingebunden werden. Als Kamera wurde eine Mini-Pixie Kamera von AOS Technologies AG (Baden Dättwil, Schweiz) gewählt. Als kostengünstige, kompakte, monochrome (höhere Lichtausbeute ohne Bayer-Filter im Vergleich zur Farbvariante) 3 Megapixel Kamera erfüllte sie sämtliche Anforderungen. Ein Bild von einem Cantilever im AFM im Messaufbau mit maximaler Auflösung ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

Rückblickend waren die Mikroskope aus einer Reihe von Gründen selten im Einsatz. Bei flachen Proben sind Side-View Kameras nicht sehr hilfreich - das trifft auf die Mehrzahl aller gemessenen Proben zu. Durch die hohen Anforderungen an die Maximalvergrößerung ist die Minimalvergrößerung noch so hoch, dass das Fokussieren auf den interessanten Bereich sehr zeitaufwändig ist. Die geringe Tiefenschärfe erschwerte

Table 2.1: Liste der im Aufbau verwendeten Motoren mit den wichtigsten Kennwerten. Genauigkeit sowie Gradheit und Ebenheit beziehen sich jeweils auf den gesamten Verfahrensweg der Achse.

Modell	Aufgabe	Verfahrenweg [mm]	Auflösung [µm]	Genauigkeit [µm]	bidir. derholbar- keit [µm]	Wie- Gradheit, Ebenheit [µm]	Anstellwinkel [arc sec]
ATS100	x Achse	200	500	± 6	± 0,7	± 3	12
ATS100	y Achse	50	500	± 2	± 0,7	± 1	5
Pro115	x Achse Ka- meras	300	500	± 10	± 1	± 12	n. a.
ATS03005	z Achse AFM	50	100	± 2,5	± 1	± 2,5	n. a.
ANT95	z Achse Tri- bometer	50	0,1	± 0,3	± 0,05	± 3,5	5

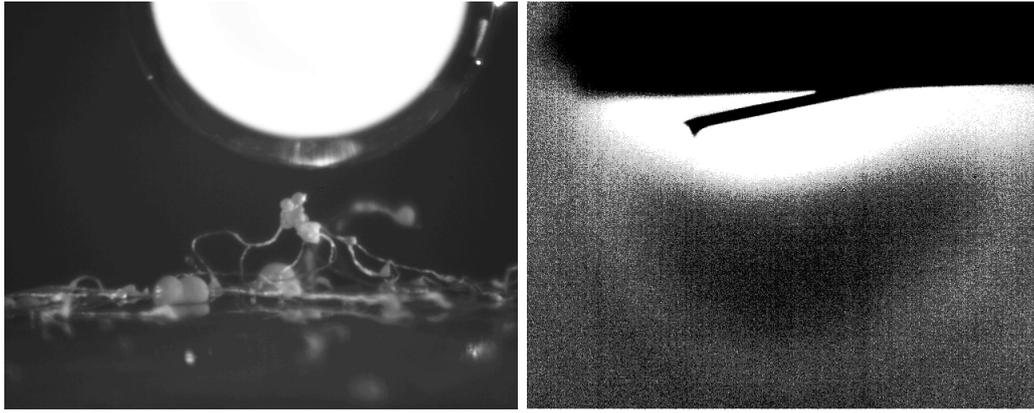


Abbildung 2.2: Beispielbilder von den Side-View Optiken. Links ist bei minimaler Vergrößerung eine Glaskugel mit 2 mm Durchmesser, die an einem Mikrotribometer befestigt ist in der Nähe von Dictystelien gezeigt. Rechts ist bei maximaler Vergrößerung einen AFM Cantilever mit Spitze, eingebaut im MuScaT zu sehen. Der Kontrast beider Bilder wurde nachträglich erhöht.

zusätzlich das Einstellen der Kameras, was ihren Einsatz zu einem zeitintensiven Arbeitsschritt machte. Vor allem aber ist es unnötig, sich mit jeder Messstation einzeln, gezielt, händisch anzunähern, sobald die relativen Positionen der Messstationen zueinander bekannt sind. Eine solche, sogenannte Tip-to-Tip (Messspitze zu Messspitze) Kalibration beruht auf einer mikroskopisch sichtbaren Veränderung einer Oberfläche an jeder Messstation. Die Abstände zwischen den einzelnen Stellen können im nächsten Schritt mit einem Mikroskop vermessen und im MuScaT als Offset für die jeweilige Station hinterlegt werden. Zur Kalibration der AFM Position musste nur die Veränderung in der Aufsichtkamera des AFMs mit der Cantileverspitze zur Deckung gebracht werden.

Insgesamt wäre es demnach nützlicher gewesen eine vollwertige Top-View Optik im System zu haben, mit der die Kalibrierungen und die Positionsauswahl auf der Probe in nur einem Schritt durchgeführt werden könnten. Für das Annähern an die Probe wäre ein günstiges USB Mikroskop als Side-View Kamera schon ausreichend gewesen.

2.2.2 (Mikro-) Tribometer

Die Materialeigenschaften der Proben sollen mittels ihrer Wechselwirkungen mit einem Prüfkörper bestimmt werden. Aus den resultierenden Gegenkräften einer Indentation können u.a. Elastizität, Härte und Viskosität bestimmt werden, während durch Kratz- und Reibungsversuche insbesondere der Reibungskoeffizient ermittelt wird. Benötigt wird also ein Aufbau, der sowohl in normaler als auch in lateraler Richtung Kräfte messen kann. Außerdem sollten Prüfkörper relativ leicht auswechselbar sein, da es gerade bei Reibungsversuchen zu Verschleiß und Tribofilmbildung kommen kann. Aus Platzgründen sollte jede Messstation möglichst kompakt sein.

Moderne Triboindenter, wie sie z.B. von Agilent und Hysitron hergestellt werden, die sowohl Reibungsexperimente und Indentationsexperimente unter Zuhilfenahme einer aktiven Regelschleife mit sehr hoher Genauigkeit ausführen können, sind sehr teuer. Die Alternative sind Systeme, bei denen sich ein Federbalken passiv verbiegt. Die Verbiegung des Federbalkens ist proportional zur Gegenkraft, anders als bei Nanoindentern ist die Eindringtiefe jedoch nicht direkt messbar. Zum Zeitpunkt der Entscheidungsfindung war das erfolgreiche Arbeiten mit Dictystelien wichtig. Da sie hauptsächlich aus Wasser bestehen, verhalten sie sich viskoelastisch und bieten, anders als harte Oberflächen, nicht viel Widerstand gegen Verformung. Es war davon auszugehen, dass ein einfaches Federdesign für biologische Proben angemessen ist [23].

Federbalken

Bei der Wahl der Federbalken fiel ein System der Firma Tetra (Ilmenau, Deutschland) auf, das bereits erfolgreich in Mikrotribometern [24] angewendet wurde. Die kompakten Federbalkensysteme bestehen aus zwei doppelten, parallelen Biegebalken, die eine Auslenkung in normaler als auch in lateraler Richtung bei geringem Übersprechen (Torsion) ermöglichen. Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, sind die vier identischen, einzelnen Federbalken parallel zueinander angeordnet. Das äußere Paar verbindet den breiten, hinteren Verbindungssteg mit dem inneren Paar, das die Auflagefläche für Prüfkörper stützt. Dadurch wird, wie im Folgenden beschrieben, eine größtenteils parallele Auslenkung aus der Ruhelage in sowohl normaler als auch lateraler Richtung erreicht.

Belastet man einen einseitig eingespannten, rechteckigen Biegebalken aus einem Material mit dem Elastizitätsmodul E der Dicke d , Breite b und Länge l am äußersten Ende mit einer Kraft F , so wird der Balken um s ausgelenkt (siehe z.B. [25]).

$$s = \frac{4Fl^3}{Ed^3b}$$

Hierbei entsteht ein Winkel von $\tan \alpha = \frac{3s}{2l}$ zur Ruheposition. Bei beidseitiger Einspannung einer solchen Blattfeder ist bei einer Verbiegung sichergestellt, dass der Winkel an beiden Einspannpunkten unverändert bleibt. Dies wird durch die Verbindung an Steg und Auflagefläche ausgenutzt - das innere und äußere Federpaar wirkt in lateraler Richtung jeweils als parallele Doppelfeder, die winkeltreu ausgelenkt werden können.

Ähnliches geschieht in normaler Auslenkungsrichtung: Die beiden äußeren Biegebalken verkippen den Verbindungssteg um den Winkel α . Die inneren, identisch ausgelegten Rechteckfedern biegen sich bei Belastung um eben diesen Winkel in die andere Richtung, sodass die Kontaktfläche insgesamt wenig verkippt wird. Da der Kontakt mit der Probe nicht einer idealen Einspannung gleichkommt, sind Verkipnungen in normaler Richtung von mehr als 2° möglich [26].

Das Übersprechen zwischen normaler und lateraler Richtung kommt durch eine Torsion zustande. Die Torsion eines rechteckigen Stabprofils ist nicht analytisch lösbar,

und die Torsion der hier beschriebenen Feder erst recht nicht. Das Drehmoment, das durch Torsion auf einen Federarm wirkt, wird durch die Einspannung mit der gegenüberliegenden Feder in eine Kippung umgesetzt. Je steifer die Feder also in normaler Richtung ist, um so weniger sollte das Übersprechen bemerkbar sein. Des Weiteren ist es offensichtlich von Vorteil, wenn die Auslenkungen nahe an den Drehpunkten der Torsion gemessen werden, was sich wiederum durch steifere Federn mit resultierender geringerer Auslenkung realisieren lässt. Erfahrungsgemäß ist dieser Torsionsanteil zwar messbar, jedoch sehr klein und kann durch verschiedene Maßnahmen (sh. Abschnitt 2.2.2) minimiert werden.

Fiberoptische Sensoren

Zum Messen von Auslenkungen (bzw. Abständen) gibt es viele erprobte Möglichkeiten. Am weitesten verbreitet in Kraftmessern sind Dehnungsmessstreifen, die jedoch wegen der geringen Größe der Federn und der vielen Federarme hier keine gute Wahl sind. Interferometer haben eine sehr hohe Genauigkeit, sind aber teuer und sehr anfällig gegenüber Störungen, wie Winkelfehlern [26]. Eine weitere populäre Methode ist eine kapazitive Messung der Auslenkung - allerdings ist eine solche Messung luftfeuchtigkeitsabhängig, was bei wässrigen Proben von Nachteil ist. Daher fiel die Entscheidung auf die ebenfalls von der Firma Tetra vertriebenen fiberoptischen Sensoren (FOS).

Als Lichtquelle dient eine Leuchtdiode, deren Licht in eine Glasfaser eingespeist wird. Das Licht wird an der Referenzfläche in eine andere, parallele Glasfaser reflektiert, an deren Ende die aufgefangene Lichtmenge detektiert wird [27]. Dieses Signal wird analog verstärkt und kann danach digitalisiert werden. Die Signal-Abstands Kurve in Abbildung 2.4 zeigt einen steilen, ansteigenden Bereich von ca. 0 - 120 μm (MB 1), nach einem Maximum fällt das Signal monoton ab (MB 2). Zur Auswertung werden die Messwerte auf den Wert des absoluten Maximums normalisiert. Dadurch ist es möglich auf spiegelnden Referenzflächen unterschiedlicher Güte (Reflektivität) mit der selben Kalibrierkurve zu arbeiten. Die Sensitivität der Abstandsmessung ist abhängig von der Steigung dieser Kurve. Daher ist es sinnvoll, den Abstand des Sensors zur Referenzfläche so einzustellen, dass der Arbeitsbereich im Experiment auf einem möglichst steilen Stück liegt und insbesondere nicht in die Nähe des Maximums kommt. Das bedeutet für ein wechselseitiges Reibungsexperiment, dass der laterale Sensor in Ruhelage auf etwa 50 % des Maximalsingals eingestellt werden sollte und der Normale je nach geplanter Auslenkung. Kleine Auslenkungen können sehr genau im MB 1 vermessen werden, bei größeren Bewegungen ist MB 2 zu verwenden. MB 2 verhält sich laut Hersteller gemäß dem photometrischen Abstandsgesetz,

$$A = \frac{I \cos \phi}{d^2} \stackrel{\phi < 5^\circ}{\approx} \frac{I}{d^2} \quad (2.1)$$

wobei A die Beleuchtungsstärke an der Referenzfläche, I die austretende Lichtstärke am Ende der Glasfaser, d der Abstand zwischen Glasfaser und Referenzfläche und ϕ der Winkel zwischen Referenzfläche und Faseraustrittsfläche ist. Da das Licht von der

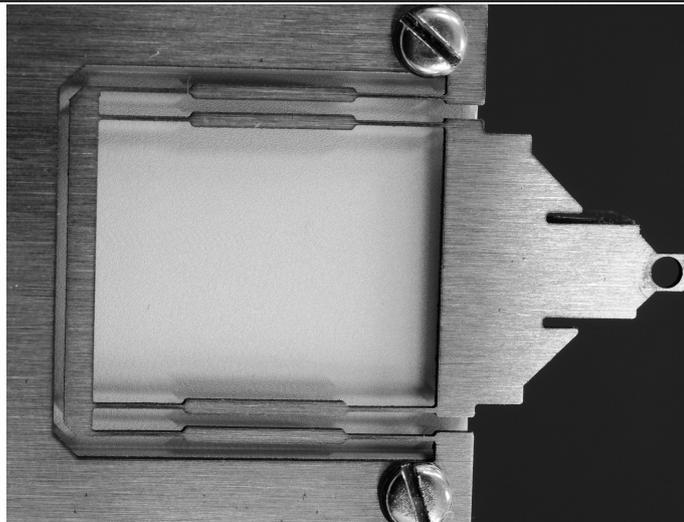
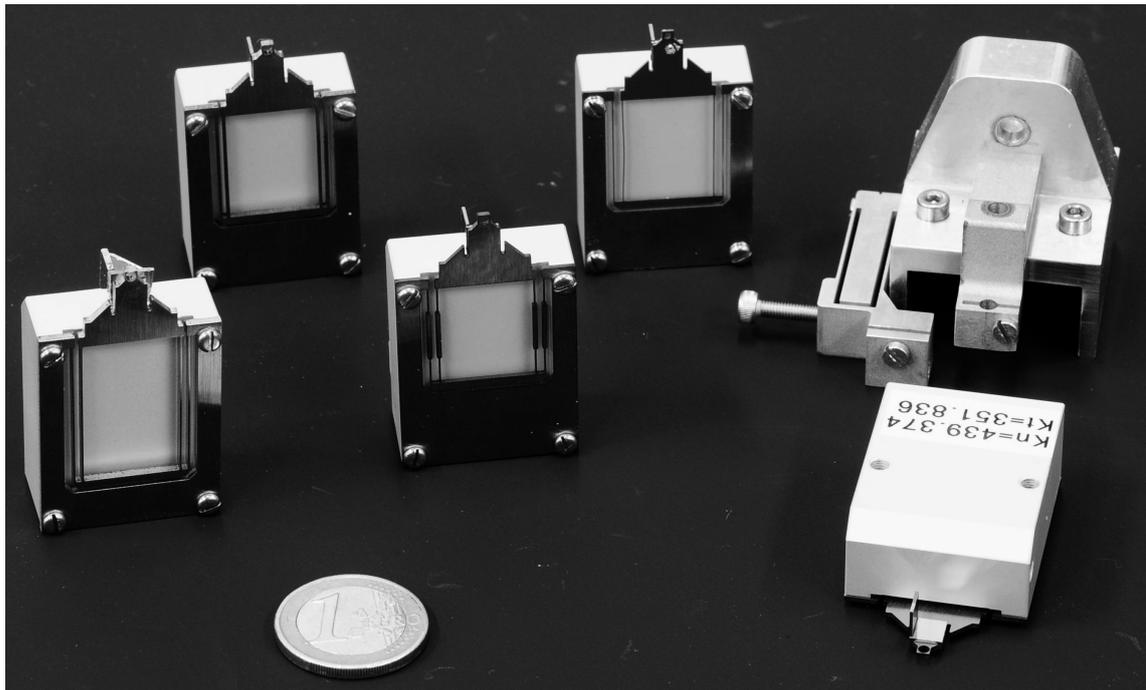


Abbildung 2.3: Oben: Zusammenstellung von Federbalken mit verschiedenen Steifigkeiten und der Halterung des Mikrotribometers (rechts im Bild).
 Unten: Nahaufnahme eines Federbalkens zur Verdeutlichung der Funktionsweise. Die stellenweise verstärkten, doppelten Biegebalken sorgen für eine parallele Auslenkung entlang der Messachsen.
 Fotos: Dr. Elmar Kroner

Referenzfläche zurückreflektiert wird (Reflexionsgesetz), muss Gleichung 2.1 erneut angewendet werden um die Leuchtstärke am Kollektor ($\propto \frac{\cos^2(2\alpha)}{(2d)^2}$) zu bestimmen. Für den ersten Messbereich gibt es keine geschlossene Formel. Evaneszente Wellen können das Verhalten nicht erklären, da sie nur im Bereich der Wellenlänge auftreten. Der Anstieg der Kurve kommt vermutlich dadurch zustande, dass das von der Grenzfläche reflektierte Licht in MB 1 zum größten Teil nicht die Sammelfasern erreicht.

Wie in Gleichung 2.1 zu sehen ist, ist das gemessene Signal vom Winkel ϕ abhängig. Um die Winkelabhängigkeit genau zu untersuchen wurde ein Sensor in einer speziellen Versuchsanordnung vermessen, die es ermöglichte, nicht nur in x, y und z zu verfahren, sondern auch die zwei Kippwinkel u und v einzustellen. Damit die Winkeländerung keine Abstandsänderung verursachte, musste der Sensor über dem sog. Pivot-Punkt angebracht werden. Ein Pivot-Punkt ist der Punkt auf einer Oberfläche, bei dem eine Verkippung keine Höhenänderung zur Folge hat. Dieser musste in diesem Aufbau abgeschätzt werden und hatte eine entsprechende Ungenauigkeit. Bei einem initialen Abstand von 600 μm (MB 2) zu einem Spiegel wurde in $0,5^\circ$ Schritten das Sensorsignal protokolliert. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass der Emitter diffus abstrahlt, sodass immer eine unterschiedlich große Fläche anstelle eines gleichbleibenden Bereichs beleuchtet ist [28]. Alternativ könnte auch die Anordnung der Emitter- und Kollektorglasfaser für die extreme Winkelabhängigkeit verantwortlich sein. Die letzte Möglichkeit ist, dass der Pivot-Punkt nicht getroffen wurde. Was auch immer die Gründe für die hohe Winkelabhängigkeit sind, es ist offensichtlich wichtig, dass sich der Winkel zum Sensor möglichst nicht ändert. Insgesamt kann festgehalten werden, dass die von Gleichung 2.1 erwartete Winkelabhängigkeit für diesen Sensor nicht verifiziert werden konnte, da sonst bei $(0|0)$ ein Maximum gewesen wäre. Es ist wahrscheinlich, dass die Messung nicht genau genug über dem Pivot-Punkt stattfand und dadurch die Abweichung von der erwarteten Winkelabhängigkeit zustande kam. Wie sich die Steigung der Kennlinie des Sensors in Abhängigkeit vom Winkel ändert, ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Obgleich die verwendeten Kalibrationskurven fast aufeinander liegen ist ersichtlich, dass insbesondere in MB 1 schon kleine Winkelfehler großen Einfluss auf die Messung haben, da sich die Sensitivität ändert. Ein gutes Maß für die Parallelität der Spiegel in der Ruhelage ist in MB 1 die Größe des minimalen Signals, wenn Sensor und Spiegel in Kontakt sind.

Voreinstellungen und Kalibrierung

Der Analogverstärker des FOS ist auf eine Ausgangsspannung von 0 V bis 5 V ausgelegt. Zwar können auch höhere Spannungen erreicht werden, aber ab spätestens 7 V ist mit einer nichtlinearen Verstärkung zu rechnen. Die Verstärker können die Reflektivität der Referenzfläche mittels einer anpassbaren Verstärkungsleistung ausgleichen. Das absolute Maximum (vgl. Abbildung 2.4) sollte 5 V betragen. Während einer Messung ist kein Einfluss der Raumbeleuchtung feststellbar. Das Signal wird differentiell in geschirmten Kabeln vom Verstärker zum ADC weitergeleitet. Der verwendete 16 bit ADC hat einstellbare maximale Eingangsbereiche, wahlweise \pm

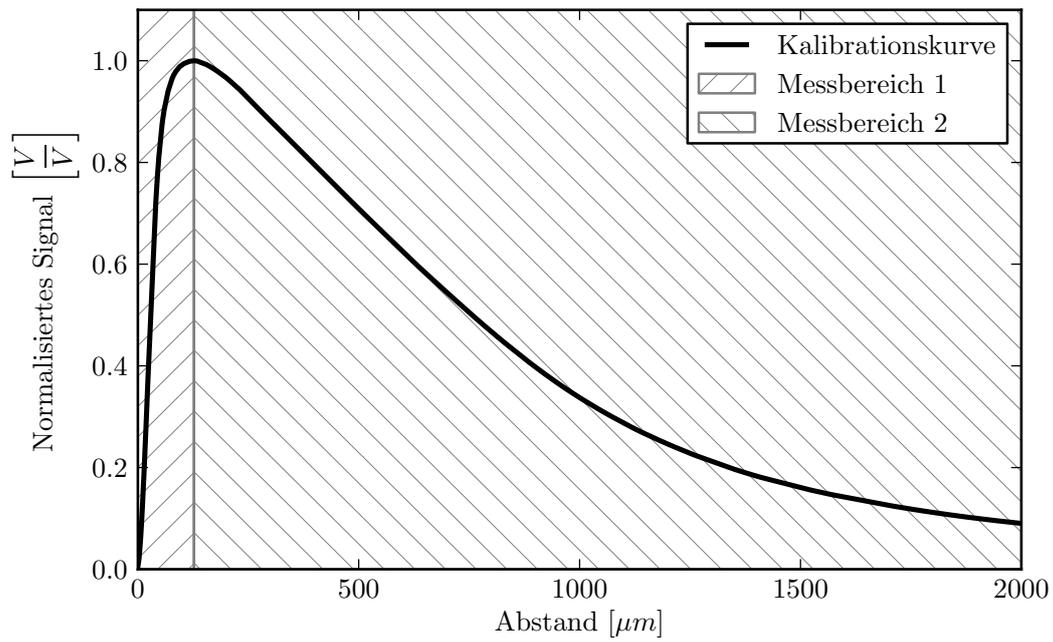


Abbildung 2.4: Typische Kalibrationskurve eines FOS. Der steile MB 1 ist insbesondere zum Messen kleiner Auslenkungen geeignet, während der MB 2 auch für größere Auslenkungen verwendbar ist. Jeder Sensor hat eine eigene Kalibrationskurve.

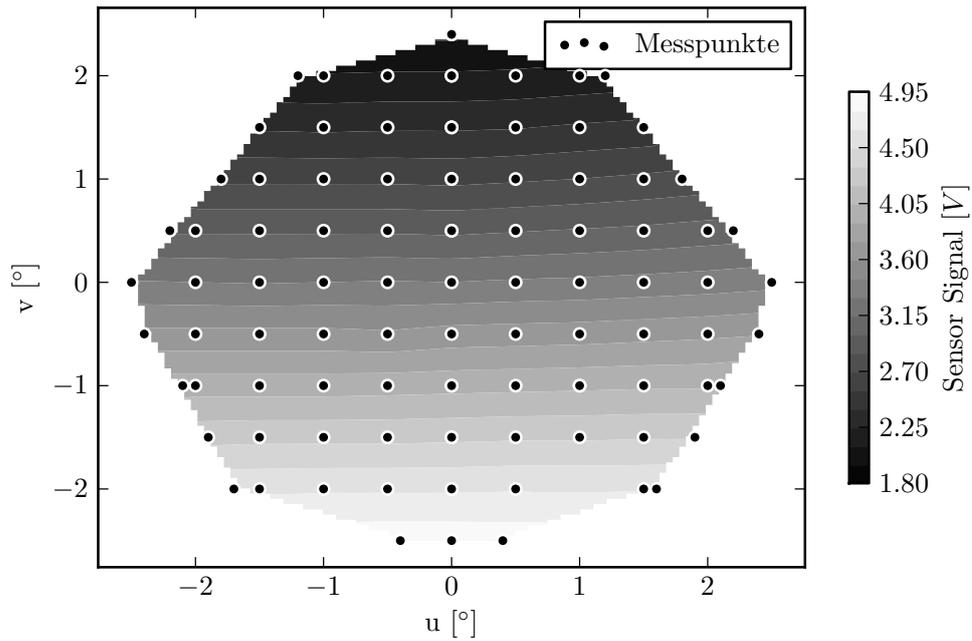


Abbildung 2.5: Winkelabhängigkeit eines FOS gemessen entlang der Kippachsen u und v bei einem Abstand von $600\ \mu\text{m}$ zum Spiegel. Die extreme Signalschwankung entlang der v Achse könnte entweder daher rühren, dass der FOS nicht über dem Pivot-Punkt aufgehängt war, oder dass Sender- und Kollektorfasern räumlich in dieser Richtung getrennt sind und dadurch eine große Änderung verursacht wurde. Die Grauskala wurde linear zwischen den nächsten benachbarten Messpunkten interpoliert.

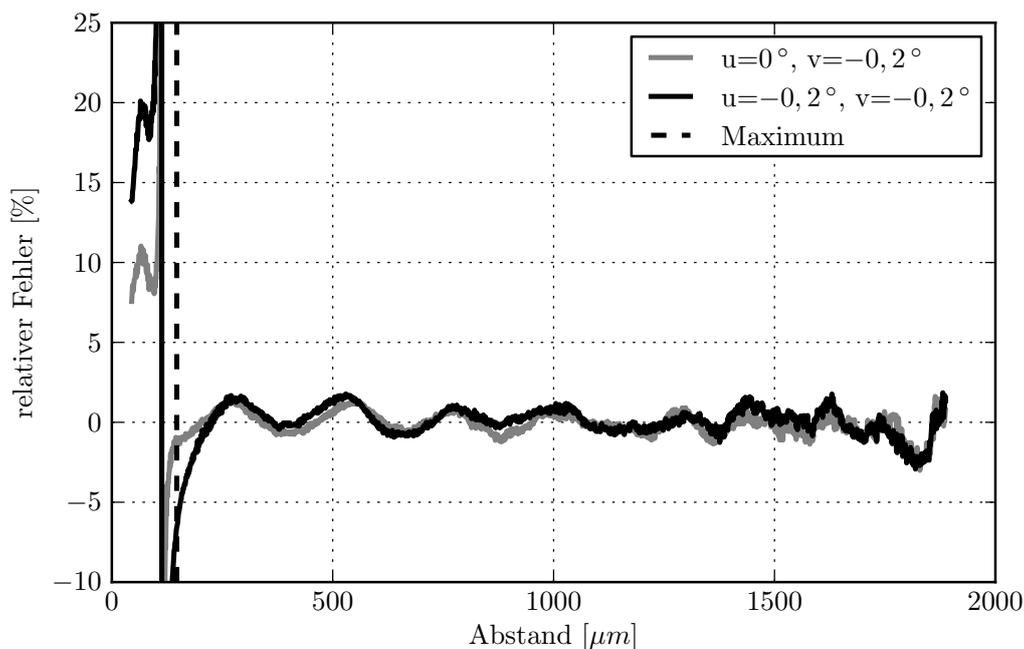


Abbildung 2.6: Vergleich der relativen Abweichung der Steigung von zwei Kalibrierkurven für den selben FOS bei unterschiedlichen Kippwinkeln im Vergleich zum nicht verkippten Fall. Die Steigung der Kurven wurde verglichen, weil sich daraus die Sensitivität und die gemessenen Kräfte als Positionsdivergenz ergeben. Die Referenz wurde ohne Winkel zum Spiegel aufgenommen, die anderen jeweils mit einem definierten Winkel. Im MB 2 führt dies zu nur kleinen Fehlern ($< 5\%$), während ein Winkelfehler im MB 1 zu großen methodischen Fehlern im Bereich von 8% bzw. 17% führt. Die numerischen Ableitungen, die als Berechnungsgrundlage dienten, wurden mittels eines gleitenden Durchschnitts mit einer Fenstergröße von 80 geglättet.

10 V, ± 5 V, $\pm 2,5$ V oder ± 1 V die mit 16 bit aufgelöst werden.

Dadurch kann in diesem Aufbau bestenfalls der halbe Messbereich des ADC genutzt werden. Wird z.B. der ± 10 V Eingangsbereich gewählt, repräsentiert ein Bit etwa 306 μ V. Damit können Spannungen zwischen 0 V und 5 V nur noch mit 14 bit aufgelöst werden. Ein weiteres Bit geht immer an das Rauschen des ADC verloren. Abhilfe könnte eine einfache Vorschaltung, bestehend aus einem Konstantspannungsgeber und einem Potentiometer schaffen, welche die Dunkelspannung (normal auf 0 V kalibriert) soweit ins Negative verschiebt, dass sie symmetrisch zum Maximum bei 0 V liegt.

Die exakte Bestimmung des absoluten Maximums ist der kritischste Schritt bei der Kalibration, da schon kleine Fehler durch die Normierung zu großen systematischen Abweichungen führen. Nach Bestimmung des absoluten Maximums muss der Sensorabstand in dem zuvor beschriebenen Arbeitsbereich justiert werden. Der initiale Abstand zu den Referenzflächen sollte immer in unmittelbarer Nähe zur Probe gemessen werden, weil beim Anfahren der Mikrotribometer durch die Glasfaser ein Drehmoment auf den Feinversteller des FOS ausgeübt wird. Oft kann nun ein kleinerer Eingangsbereich für den ADC eingestellt werden, was zu einer deutlichen Verbesserung der Genauigkeit führt. Ein Rauschen der Verstärker jenseits des Bitrauschens konnte nicht festgestellt werden.

Der ADC kann bis zu vier analoge Kanäle gleichzeitig erfassen. Da er im Achscontroller eingebaut ist, können Daten synchron mit der Achsbewegung erhoben und anschließend auf den Messrechner übertragen werden. Damit sind sämtliche Timingprobleme gelöst. Die maximale Messfrequenz (10 kHz) wird ebenso wie die maximale Menge an erhebaren Datenpunkten (32000) vom Controller begrenzt.

Stabilität, weitere Fehlerquellen und Verbesserungen

Um die Langzeitstabilität des Aufbaus zu evaluieren, wurden Messungen mit geringerer, kontinuierlicher Datenrate durchgeführt. Damit die effektive Fehleranfälligkeit des Gesamtaufbaus ermittelt wurde und nicht die der einzelnen Komponenten, wurde gegen echte Federn gemessen und nicht gegen fixierte Spiegel. Diese Messungen wurden durchgeführt, während die Klimaanlage defekt war und die Temperatur im Labor zwischen 18 °C und 26 °C sowie die relative Luftfeuchte zwischen 30 % und 90 % oszillierte. Diese Oszillationen finden sich auch in den Langzeitmessungen wieder, allerdings nur in sehr bescheidenem Ausmaß. Ob sich die Sensoren temperaturabhängig verhalten oder ob sich Teile des Aufbaus ausdehnen ist unbekannt. Die Schwankungen sind sehr gering (kleiner als 1 % des Messsignals) und somit bei funktionierender Klimaanlage vernachlässigbar.

Wie bereits ausgeführt, kommt es durch eine mögliche Winkelabweichung zwischen FOS und der Referenzfläche zu Fehlern in der Messung. Die Messfedern bilden trotz ihrer geschickten Konstruktion beim Auslenken einen kleinen Winkel [26]. Dies liegt zum einen an der Konstruktion der Feder, zum anderen jedoch auch am relativen Abstand zwischen befestigtem Prüfkörper und Messposition des FOS. Üblicherweise ist die Position von Prüfkörper und Referenzfläche nicht gleich, sondern

der Prüfkörper sitzt weiter vorne an der Spitze der Feder. Der Unterschied zwischen der Auslenkung d_1 der Referenzfläche und der an der Aufhängung des Prüfkörpers d_2 ist bei einem Auslenkwinkel α abhängig von ihrem jeweiligen Abstand D_1 bzw. D_2 zum Scheitelpunkt:

$$\tan(\alpha) \stackrel{\alpha < 5^\circ}{\approx} \alpha = \frac{d_1}{D_1} = \frac{d_2}{D_2} \quad (2.2)$$

In Gleichung 2.2 wurde ausgenutzt, dass für kleine Auslenkungen und damit auch kleine Öffnungswinkel α der von der Feder beschriebene Bogen durch ein rechtwinkliges Dreieck angenähert werden kann. In der Realität ist es nicht möglich, die Abstände oder die Winkeländerung akkurat zu bestimmen. Um den tatsächlichen Fehler, der durch Winkel entsteht, abschätzen zu können ist es sinnvoll eine Kalibrationsmessung in Kontakt mit einer sehr harten Oberfläche durchzuführen. Im Idealfall entspricht diese dabei aufgenommene Signal-Abstandskurve der Kalibrationskurve des FOS, im Realfall kann auf diese Weise mit Motorgenauigkeit eine korrigierte Kalibrationskurve für diesen speziellen Aufbau bestimmt werden. Was in normaler Auslenkungsrichtung leicht möglich ist, ist lateral sehr problematisch, da sichergestellt werden muss, dass der Angriffspunkt auf gleicher Höhe mit der Kontaktstelle des Prüfkörpers ist. Daher ist eine akkurate Korrektur in lateraler Richtung nicht möglich. Näherungsweise Messungen mit verschiedenen Federn in alle Richtungen zum Abschätzen der Genauigkeit ergaben, dass im MB 2 der methodische Fehler in normaler Richtung typischerweise eine Unterschätzung zwischen 5 % und 10 % ist und in lateraler Richtung nie mehr als 5 % beträgt. MB 1 wurde nicht diesbezüglich vermessen. Diese systematische Unterschätzung der tatsächlichen Auslenkung kann in sehr guter Näherung linear korrigiert werden. Da es auch bei Indentationsexperimenten im MB 1 durchweg zur Unterschätzung der Auslenkung kam, ist in Hinblick auf Abbildung 2.6 wohl der in Gleichung 2.2 beschriebene Strahlensatz dominierend, insbesondere in normaler Richtung.

Resultierende Standardarbeitsanweisung Die Feder sollte so hart wie möglich sein und so weich wie nötig. Soweit das Experiment es zulässt, ist es von Vorteil, den Prüfkörper möglichst dicht unter der Referenzfläche anzubringen. Ein möglichst kurzer Weg zwischen Auflagepunkt des Prüfkörpers und Befestigung an der Feder minimiert die Torsion. Zur weiteren Minimierung ist es ratsam, den lateralen FOS möglichst dicht an der Federebene auszurichten, da die Kippbewegung dort am geringsten ist. In normaler Richtung ist eine Kalibrationsindentation vorzunehmen, welche die eigentliche Kalibrationskurve für den FOS ersetzt - die Kalibration muss also den insgesamt vorgesehenen Arbeitsbereich abdecken. Für die laterale Richtung kann, sofern möglich, die Federhalterung um 90° gedreht werden und mittels einem Anhängen von Gewichten am Prüfkörper ein linearer Korrekturfaktor ermittelt werden. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Referenzflächen von homogener Güte sind, da eine lokale Änderung der Reflektivität zu einer signifikanten Signaländerung bei der Auslenkung führt. Wenn möglich, sollte der ADC passend auf die Ausgangspegel eingestellt werden, um die verfügbaren 16 bit möglichst gut auszunutzen. Die

sorgfältige Bestimmung des absoluten Maximums ist von größter Bedeutung, da schon kleine Ungenauigkeiten durch die Normierung große Fehler verursachen. Das Messen des Ruheabstands sollte möglichst dicht an der Probe stattfinden.

Standard Reibungsexperiment

Sämtliche in dieser Arbeit besprochenen Reibungsexperimente wurden angelehnt an die amerikanische Industrienorm G113-05 (Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear) durchgeführt. Auf die Unterschiede soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, es ist anzumerken, dass die G113-05 insbesondere auf Kenngrößen für Verschleiß ausgelegt ist, nämlich Abriebrate und -volumen, während der Reibungskoeffizient nur eine sekundäre Rolle spielt. In dieser Arbeit wird jedoch vor allem der Reibungskoeffizient berichtet.

Die für ein solches Experiment einzustellenden Parameter sind Normalkraft, Verfahrgeschwindigkeit, Verfahrstrecke, zu erhebende Datenpunkte pro Strecke und die Anzahl der Wiederholungen. Zuerst wird der Prüfkörper in Kontakt mit der Probe gebracht, bis die gewünschte Normalkraft¹ erreicht ist. Zur Messung wird die Probe unter dem Prüfkörper entlang eines geraden Weges parallel zur Auslenkungsrichtung der Tribometerfeder mit einem trapezoidalen Geschwindigkeitsprofil verfahren. Die Geschwindigkeit wird mit einer Beschleunigung von 2 m/s^2 erreicht und zum Ende der Bewegung ebenso schnell wieder abgebremst, sodass die Messung hauptsächlich bei einer konstanten Geschwindigkeit ausgeführt wird. Anschließend wird die selbe Strecke in Gegenrichtung zurückgefahren, eine Vorwärts- und Rückwärtsbewegung ergibt einen Zyklus. An den Umkehrpunkten des Experiments kann die Haftreibung abgelesen werden, ansonsten misst man die Gleitreibung (der Prüfkörper hat aufgrund seiner Befestigung keine rotatorischen Freiheitsgrade) oder eine Mischung aus Haftreibung und Gleitreibung, eine sog. Stick-Slip (Haft-Rutsch) Bewegung.

Da es keinen gemeingebräuchlichen deutschen Begriff für diese Art von Experiment gibt, wird in dieser Arbeit auch der englische Ausdruck „reciprocal linear sliding“ verwendet.

Datenerfassung

Die Datenerfassung wurde komplett über den Motorcontroller ausgeführt. Standardmäßig wurde in den Experimenten aus der großen Menge an möglichen Signalen die Positionen (Ist-Wert) der sich bewegenden Achsen aufgezeichnet, sowie der Positionsbefehl (Soll-Wert). Beim Mikrotribometer wurde im Normalfall immer die normale und laterale Position des Federbalkens in V gemessen. Durch die interne

¹Die Normalkraft kann mittels eines Regelkreises näherungsweise konstant gehalten werden, jedoch wird davon im Rahmen der Arbeit nicht Gebrauch gemacht. Statt dessen bleibt die Federposition konstant und die Kraft variiert abhängig von der Topographie der Probe, dadurch sollen mögliche Artefakte durch den Regelkreis verhindert werden. Für eine gute Regelung wäre ein aktives Stellglied direkt an der Feder von Vorteil, sodass die effektive Masse, die bewegt werden muss, möglichst gering ist. Im momentanen Aufbau muss die z Motorplatte samt Federhalterung bewegt werden.

Taktung des Controllers ist eine zeitäquidistante, synchrone Datenerfassung aller Kanäle sichergestellt. Die Daten werden nach der Erfassung an den Messrechner übertragen, anschließend kann eine neue Messung gestartet werden. Längere Experimente, wie z.B. ein Reibungsexperiment, werden schrittweise durchgeführt. Damit der Arbeitsspeicher nicht überläuft, werden die erhaltenen Daten direkt in eine Datei geschrieben. Das Schreiben selbst ist ein schneller Vorgang der wenig Zeit beansprucht, ebenso dauert das Anfordern und Erhalten der Daten nicht lange. Allerdings kann es sein, dass LabVIEW und Windows andere Prioritäten höher setzen, wie z.B. das Updaten von Fensterinhalten. Obgleich die LabVIEW Programme so ausgelegt sind, dass die grafischen Updateprozesse einen eigenen Thread haben und von systemrelevanten Aufgaben unabhängig sind, ist der Messrechner mit seiner Hardware nicht in der Lage sie zeitgleich abzuhandeln (Multithreading). Das Problem ist, dass die Schnittstelle zum Achsencontroller über einen Echtzeitkern erfolgt, die einen der beiden CPU Kerne immer komplett auslastet. Sämtliche anderen Aufgaben fallen also für die einzige noch verfügbare CPU an. Daher ist darauf zu achten, dass weitere Rechenaufgaben und graphische Updateprozesse auf ein Minimum beschränkt werden (z.B. Online-Datenauswertung und -Darstellung, Systemstatusabfragen, usw.). Eine weitere, wenn auch weniger kritische Ungenauigkeit ist, dass Befehle für Datenerfassung und Verfahren nacheinander gegeben werden. Es gibt einen kleinen Versatz von mindestens 100 ms, wenn ein anderer Thread höhere Priorität erhält. Alternativ kann mittels der controllerinternen „Position Synchronous Output“ statt zeitäquidistant, ortsäquidistant Werte erfasst werden, allerdings löst dies genau so viele Probleme, wie es Neue schafft. Dies wird später noch genau erläutert. Um sicher zu gehen, dass sämtliche Daten einer Bewegung gespeichert werden, wurde ein sog. Fudge Faktor (Schummelfaktor) intern hinterlegt, der sicherstellt, dass die vor der Bewegung gestartete Datenerfassung länger läuft als die Bewegung selbst, indem die Samplingfrequenz etwas gedrosselt wird. Je nach Bewegungsgeschwindigkeit muss der Faktor gegebenenfalls etwas angepasst werden. In Abbildung 2.7 ist ein Reibungszyklus gezeigt, wo er minimal zu niedrig gewählt war, was während des Experiments nicht immer ersichtlich ist. Dadurch, dass die Daten zeitäquidistant erhoben werden, ist die örtliche Datendichte insbesondere am Anfang und Ende der Bewegung hoch. Gleiches passiert bei einer Stick-Slip Bewegung des Prüfkörpers, denn dadurch dass die Feder lateral ausgelenkt wird, ist die Motorposition niemals gleich der Messposition. Die Korrekturmethode wird im Abschnitt folgenden Abschnitt zur Auswertung erläutert.

Das Speichern der Daten geschieht in einem Extensible Markup Language (XML) konformen Format. Zwar wird auf diese Weise mehr Speicherplatz als in einem Binärformat verbraucht, jedoch ist der Standard menschen- und maschinenlesbar, leicht und flexibel anpassbar für Änderungen oder Verbesserungen und mit einer Vielzahl an Application Programming Interfaces (APIs) für diverse Programmiersprachen leicht nutzbar. In einem Header Abschnitt werden der Versuch mit sämtlichen Parametern beschrieben, sowie der verwendete Cantilever, Sensoren, Messbereiche, Ruheabstände, Kommentare zur Messung und vieles mehr. Im Body Abschnitt sind die Daten der einzelnen Messzyklen abgespeichert. Durch die Flexibilität der XML Definition und der Datenverarbeitungs APIs kann diese Struktur für sehr unterschiedliche

Experimente generell eingesetzt werden.

Auswertung

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, müssen die Rohdaten noch ausgewertet werden. Dazu werden sowohl Header und Body der XML Datei passend zum in der Datei hinterlegten Experiment eingelesen. Um die Werte der FOS von V in m beziehungsweise N umzurechnen, wird der passende Abschnitt der betreffenden Messkurve gesplined, wobei die Genauigkeit der Messkurvenerfassung als Gewichtung berücksichtigt wird, sodass der Spline keine Überschwinger erzeugt. Mittels der Splines kann das Signal nach Normierung in einen Abstand umgerechnet werden. Dank der Ruheabstände kann im nächsten Schritt sowohl die Auslenkung der Feder, als auch die Kraft über das Hook'sche Gesetz berechnet werden. Da im Verlaufe der Arbeit Reibungsmessungen eine besonders große Rolle gespielt haben, soll der Auswertalgorithmus im Detail erläutert werden.

Wie eingangs aufgeführt, ist die Datenpunktdichte nicht homogen über die Messstrecke verteilt. Schon übliche Angaben wie der mittlere Reibungskoeffizient eines Messzyklus wären damit fehlerbehaftet, weil nicht jede Position auf der Oberfläche gleich gewichtet wird. Um dies zu korrigieren, müssen Punkte in einem positionsäquidistanten Gitter neu angeordnet werden. Zu diesem Zweck wird zuerst die Messposition als die Summe aus Motorposition und lateraler Auslenkung bestimmt. Da dies auch beim „Position Synchronous Output“ durchgeführt werden muss, ist die Verwendung dieses Modus kein Vorteil. Durch einen Nächste-Nachbarn-Vergleich der sortierten Werte mit einer theoretisch idealen Messpunkteverteilung über den gesamten Verfahrensweg können die Indizes der Datenwerte bestimmt werden, die dem gewünschten Ort am nächsten sind. Auf ein lineares Interpolieren kann verzichtet werden, da die Datendichte üblicherweise hoch genug ist. Mit diesen Indizes können im finalen Schritt die Datenkanäle bereinigt und weiter ausgewertet werden. Wie schon erläutert, gibt es aufgrund der Reibung Punkte im positionsäquidistanten Gitter entlang des Verfahrenswegs, die vom Gegenkörper nicht erreicht werden. Diese werden mit NaN (Not a Number) markiert und in folgenden Auswertungen ignoriert. Die Methode ist in Abbildung 2.7 für einen Zyklus exemplarisch dargestellt. Durch diese Auftragungsmethode können nun z.B. Punkt für Punkt Vergleiche zwischen Vorwärts- und Rückwärtsbewegung ausgeführt oder sinnvolle Mittelwerte gebildet werden. Eine beliebte Methode zur Auswertung ist das orts aufgelöste Darstellen des lokalen Reibungskoeffizienten über die Zyklenzahl, eine sogenannte Triboscopy [29]. Die Darstellung erlaubt das Auffinden von lokalen Reibungsänderungen oder Anisotropien über den Versuchsverlauf.

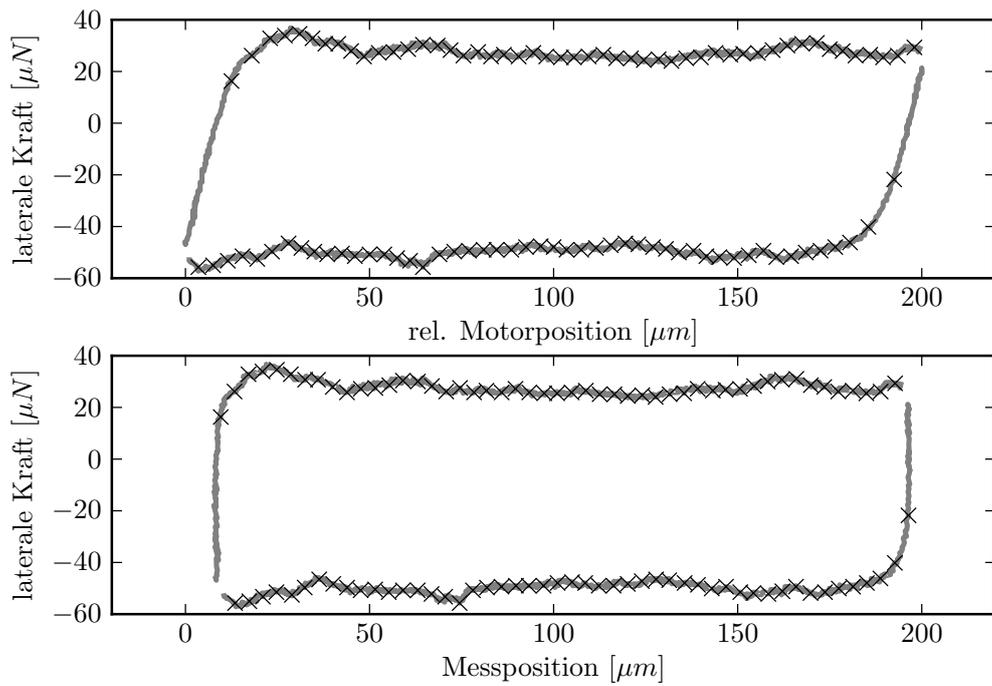


Abbildung 2.7: Lateralkraft für einen Reibungszyklus aus einem Reibungsexperiment zwischen Rubin und SiC mit Graphenbeschichtung. Die grauen Linien zeigen die Rohdaten der Lateralkraft (1000 Punkte pro Halbzyklus). Zu Demonstrationszwecken wurden 50 positionsäquidistante Punkte gemäß der im Kapitel 2.2.2 erläuterten Auswertungsmethode entlang der Messposition (Motorposition plus laterale Auslenkung) automatisch ausgewählt und als schwarze Kreuze ebenfalls eingezeichnet. Im oberen Graphen wird beides über die relative Motorposition aufgetragen, im Unteren über die tatsächliche Messposition.

2.2.3 Rasterkraftmikroskop

Arbeitsprinzip

Das AFM gehört zur Familie der Raster-Sonden-Mikroskope. Die lokale Wechselwirkung einer scharfen Spitze mit einer Oberfläche wird als die Auslenkung des Federbalkens (im Folgenden Cantilever genannt, um Verwechslungen mit den Federn des Mikrotribometers zu vermeiden) bestimmt, an dessen Ende die Spitze angebracht ist. Neben einer Vielzahl an verschiedenen Messmethoden existieren auch viele verschiedene Designs für AFMs. Auf beides wird im Folgenden nicht erschöpfend eingegangen, da im MuScaT ein kommerzielles Gerät verbaut ist und sich zahlreiche Bücher und Fachartikel mit Details auseinandersetzen [30]. Es werden daher lediglich die verwendeten Messmodi und die für die Auswahl relevanten, besonderen Designmerkmale kurz erläutert werden.

Im Verlauf der Arbeit kamen vor allem die beiden geläufigsten Messmodi zum Einsatz, der Kontaktmodus und der Tapping Modus².

Beim Kontakt Modus wird die normale Auslenkung mit Hilfe eines Regelkreises konstant gehalten, sodass die Spitze mit konstanter Kraft in Kontakt mit der Probe ist. Dabei werden neben der durch den Regelkreis angepassten z Position des Piezos auch die normale Auslenkung des Cantilevers, wie auch die laterale Torsion detektiert und aufgezeichnet. Es gibt mehrere Möglichkeiten, die normale und torsionale Federkonstante zu kalibrieren, für quantitative Messungen wurde im Rahmen dieser Arbeit die geometrische Methode aus [30] zusammen mit den Herstellerangaben für die Cantileverdimensionen verwendet. Somit lassen sich im Kontaktmodus Normalkraft, Lateralkraft und Topographie lokal messen. Von einem *Reibungsbild* wird gesprochen, wenn die Werte der Lateralkraft für Vorwärts- und Rückwärtsbewegung punktweise voneinander abgezogen und anschließend durch zwei dividiert werden. Diese Darstellung zeigt die tatsächliche Reibungskraft ohne einen experimentellen Offset.

Im Tapping Modus wird der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt. Geregelt wird auf die gedämpfte Amplitude dieser Schwingung, die im Kontakt dissipativ Energie an die Probe abgibt und somit kleiner wird. Gemessen wird sowohl die Phase und Amplitude der Schwingung als auch die Topographie, die wie im Kontaktmodus die Piezodeformation in z Richtung ist. Der Vorteil gegenüber dem Kontaktmodus ist vor allem, dass leicht verformbare oder adhäsive Proben nicht lateralen Kräften ausgesetzt werden.

Auswahlkriterien und Umsetzung

Gemessen an Geräten, die für atomare Auflösung konzipiert sind, haben AFMs für Messungen an biologischen Proben einen großen Messbereich (typischerweise 100 μm in x , y und 10 μm in z). Dieser ermöglicht die Untersuchung unterschiedlicher

²Es ist anzumerken, dass der Tapping Mode™ ein eingetragenes Markenzeichen von Bruker ist. In dieser Arbeit wird der Name jedoch rein deskriptiv für die Messmethode verwendet.

Strukturgrößen, die in der Biologie von Interesse sind, von ganzen Zellen bis hin zu Molekülen. Das Messen in Flüssigkeiten muss möglich sein. Bedingt durch den Aufbau des MuScaTs muss das AFM ein so genannter Tip-Scanner sein, hierbei wird die Spitze über die stationäre Probe gerastert. Zum Zeitpunkt des Kaufs war Agilent mit dem 5420 AFM der günstigste Anbieter, der diese Spezifikationen erfüllte. Durch die modulare Cantileveraufhängung können verschiedenste Experimente wie Scanning Tunneling Microscopy einfach nachgerüstet werden.

Ein übliches Problem mit Stand-Alone Geräten ist, dass sie im Regelfall über keine Programmierschnittstelle verfügen, die eine reibungslose Einbindung in ein anderes Experiment ermöglichen - so auch hier. Ein spezieller Raster-Sonden-Mikroskopie Controller der Firma Nanonis (Zürich, Schweiz) bietet jedoch sowohl generische Anschlüsse, wie auch eine vollständige Einbindung in die LabVIEW Programmierumgebung. Die Hardwareadaption auf den Controller erfolgte mittels eines eigens entwickelten Konverters. Alle Details des Reverse Engineering Prozesses würden den Umfang des Kapitels sprengen.

Das Agilent 5420 AFM besteht aus zwei verbundenen Piezo-Röhren. Eine Röhre ist für die z Bewegung zuständig, die andere Röhre mittels unterteilter Elektrodenflächen für die x/y Auslenkung. Die Verbiegungen des Cantilevers werden mittels des am Cantilever reflektierten Licht einer Photodiode und eines Vier-Zonen Photodetektors eingelesen. Die Hysteresekorrektur und Kalibration der Open-Loop³ Piezos wird beim Agilent Controller in jeder Richtung mittels vier Kennwerten realisiert. Leider war es nicht möglich, das zu Grunde liegende Korrekturmodell des Agilent Controllers nachzuvollziehen. Daher wurden am Agilent Controller die Steuersignale für die Piezos für verschiedene Einstellungen direkt ausgelesen und in eine Look-Up Tabelle umgewandelt, die der Nanonis Controller verarbeiten kann. Experimentell hat sich gezeigt, dass die Korrektur gut für einen $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Scan funktioniert, die anderen Scangrößen konnten nicht artefaktfrei ausgeglichen werden. Da die Hysterese auch von den vorhergegangenen Bewegungen abhängig ist, wird vor jedem Scan 10 mal die erste Zeile des Bildes gescannt. Die Hysterese des Open-Loop Piezos in z Richtung kann nicht ausgeglichen werden, weil die Topographie der Probe anders als die Scanbewegung nicht deterministisch ist. Das Überscannen des Scanbereiches, das Agilent ausführt, wurde nicht umgesetzt. Statt dessen werden die Umkehrpunkte bewusst beibehalten, da sie unter Umständen Informationen über die statischen Reibungseigenschaften der Probe beinhalten.

Das Rauschen des AFMs in Luft bei einer Sensitivität von etwa 60 nm/V ist geringer als $0,2 \text{ mV}$. In Kontakt mit einer Probe ist die normale Auflösung allerdings vor allem durch zwei im Nachbarraum untergebrachte Kompressoren für Klimaanlage gegeben; diese führen zu Oszillationen von etwa $0,5 \text{ nm}$ auf der Probe. Erfreulicherweise ist von den Oszillationen in lateraler Richtung nichts zu sehen, das AFM hat sich besonders

³Open-Loop heißt, dass die Verformung des Piezos nicht gemessen wird und daher auch nicht exakt eingestellt werden kann. Der Verzicht auf diese zusätzlichen Regelkreise verringert zwar das Rauschen, führt jedoch dazu, dass die Hysterese der Piezos in der Messung sichtbar ist. Der Ausgleich der Hysterese während der Messung geschieht bei Open-Loop Systemen durch entsprechend angepasste Steuerspannungen.

für Reibungsmessungen bewährt.

3 Reibungsmessungen auf graphenisierten Substraten

3.1 Motivation

Seit der ersten erfolgreichen Präparation und elektrischen Charakterisierung von Graphen im Jahr 2004 [31] gibt es großes wissenschaftliches Interesse an zweidimensionalen Kristallen. Die außerordentlichen Materialeigenschaften molekularer Kohlenstoffformen, wie z.B. Single Walled Carbon Nanotubes, die wie Graphen aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen aufgebaut sind und einen durchschnittlichen E-Modul von 1,8 TPa aufweisen [32], finden sich ebenfalls für Graphen wieder [33], für das etwa 1 TPa für den E-Modul gemessen wurde. Während die mechanischen Eigenschaften zwar faszinierend sind, liegt der Fokus der Forschung und Entwicklung auf der Nutzung der elektronischen Eigenschaften.

Dennoch gibt es eine Reihe von Gründen, warum Graphen auch für Tribologen ein spannendes System darstellt. Grundlagentechnisch gibt es zwei gute Argumente für die Untersuchung:

digitales Schmierungsverhalten Als gut charakterisierte Monolage kann es entweder schmierend wirken oder versagen, es sind keine Übergänge wie Einlaufvorgänge oder Tribofilmbildungen zu erwarten.

einstellbare Reibung mittels:

Schichtdicke Abhängig von der Anzahl der Graphenschichten kann die Reibung schrittweise erniedrigt werden, bis hin zum Übergang zu einem der beliebtesten Trockenschmierstoffe, dem Graphit [34].

Substrateinfluss Abhängig vom verwendeten Substrat und der sich dadurch ändernden atomaren Konformität zwischen Graphen und Substrat ändert sich die gemessene Reibung [34].

Es finden sich Veröffentlichungen zum Reibungsverhalten von exfoliiertem (d.h. mechanisch oder nasschemisch übertragenes) Graphen im Vergleich zu anderen zweidimensionalen Kristallen [35], oder zum Reibungsverhalten von Graphen, das direkt auf dem Substrat gewachsen wurde [36]. Die vorgeschlagenen Energiedissipationsmechanismen, welche die unterschiedlichen Reibungskoeffizienten für die jeweilige Graphenlage erklären, wie das Auffalten vor der Spitze [37] bzw. unterschiedliche Elektron-Phonon Kopplungen [38], unterscheiden sich deutlich. Neue molekulardynamische Simulationen zur Reibung und insbesondere zum Verschleiß

von Graphen auf SiC [39] zeigen, anders als die finite Elemente Simulation [35], kein Auffalten des Graphens vor dem Reibkörper. Neben experimentellen atomistischen Studien, die mit AFMs ausgeführt wurden, gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit makroskopischeren Reibversuchen auf diesen Materialsystemen beschäftigen [40], [41]. Als Fernziel ist bei beiden Veröffentlichungen der Einsatz in mikroelektronisch-mechanischen Systemen (MEMS) angedacht, wofür größere Kontakte und anwendungsnahe Substrate getestet werden müssen. Marchetto *et al.* [40] beschäftigt sich mit direkt gewachsenem Graphen auf Siliziumcarbid (SiC), während Kim *et al.* [41] eine chemische Methode vorstellt, um eine Graphenlage zu übertragen, um sie anschließend z.B. auf SiO₂ zu testen. Bei allen bekannten chemischen Übertragungsmethoden bleiben nach den Prozessschritten Rückstände auf der Oberfläche des Graphens, die ebensowenig wie mögliche Beschädigungen diskutiert werden. In beiden Studien wird ein Verschleiß der Schicht beobachtet, der bei den atomistischen Studien nicht beobachtet, jedoch von Simulationen [39] für genügend hohe Kräfte vorhergesagt wird. Die unterschiedlichen Ansätze und Modellsysteme ergeben zusammenfassend v.a. folgende Fragen:

- Woher kommt der Reibungsunterschied zwischen verschiedenen Lagen?
- Was ist die Schersteifigkeit von Graphen?
- Wie wirkt sich die atomare Kommensurabilität von Substrat und Graphen auf die Reibung aus?
- Ist ein Einsatz als molekulare Schmierlage denkbar?

Darüber hinaus könnten durch die genaue Analyse Rückschlüsse auf das Reibverhalten von Graphit gezogen werden, das insbesondere mit chemischen Modifikationen in vielen Formulierungen für reibungs- und verschleißmindernden Kompositen eine Rolle spielt. Klassische Studien, die über deutlich bessere tribologische Eigenschaften von Graphit in Anwesenheit von Wasserdampf [42] berichten, könnten so genauer untersucht und verstanden werden. Ein großer Einfluss von relativer Luftfeuchte auf elektronische Eigenschaften wurde bereits berichtet [43], [44]. Auch in [34] wird ein Anstieg der Reibung bei erhöhter Luftfeuchte angeführt, während makroskopische Versuche auf Graphit ein Absinken der Reibung bei höherer Luftfeuchte beschreiben [42].

3.2 Materialien

Graphen kann auf verschiedenen Oberflächen direkt gewachsen werden, zum einen aus SiC, indem Silizium vom Festkörper sublimiert wird (Details in Kapitel 3.2.1) und zum anderen auf verschiedenen Metallen, die bei hohen Temperaturen als Katalysator für einen kohlenstoffhaltigen Precursor¹ dienen. Ein populäres Beispiel für diese Art

¹Ein in die Gasphase gebrachtes Edukt, das am thermisch aktivierten Katalysator zum Produkt, in diesem Falle Graphen umgesetzt wird. Es wird von thermisch induzierter chemischer Gasphasenabscheidung gesprochen.

der Umsetzung findet sich im Auto; zu Entwicklungszeiten des Katalysators wurde unter bestimmten Prozessparametern das Platin durch Kohlenstoff passiviert, sodass der Katalysator unbrauchbar wurde. Diese Schichten konnten damals jedoch nie isoliert und charakterisiert werden. Ein solches Wachsen von Graphen auf Kupfer wird im Kapitel 3.2.2 kurz erläutert. Insbesondere von metallischen Substraten wird Graphen von vielen Forschern auf andere Oberflächen transferiert. Dies geschieht z.B. über einen Flüssigtransfer mittels PMMA (Polymethylmethakrylat) [45], oder über einen Ätzprozess. Die zweite Methode ist ein einfaches Abscheren von Graphit am gewünschten Trägersubstrat [46]. Hier müssen passende Bruchstücke identifiziert werden. Während die erste erwähnte Transfermethode einen Film bildet, der sich durch viele Schadstellen und Verunreinigungen auszeichnet, produziert die Zweite nur vereinzelte Schnipsel. Ein aussagekräftiges, mikrotribologisches Experiment über mehrere 100 μm kann jedoch nur auf einer durchgängigen, gut charakterisierten Schicht erfolgen. Daher ist es unumgänglich, direkt auf dem Produktionssubstrat zu arbeiten.

Die hier vorgestellten SiC Proben wurden von der Gruppe um Thomas Seyller (Uni Erlangen) hergestellt, während das Kupfer von Mesut Aslan (INM, Saarbrücken) graphenisiert wurde.

3.2.1 Siliziumcarbid

Gemäß der Herstellungsmethode von Seyller *et al.* [48] wurden Proben für die tribologischen Untersuchungen auf einem SiC (0001) Wafer hergestellt. Die Methode basiert darauf, dass bei hohen Temperaturen (1650 °C) unter Inertgasatmosphäre (900 mbar Argon) das Silizium (Si) aus den obersten Schichten des Kristalls allmählich verdampft, und mit der Zeit nur Kohlenstoff in der obersten Schicht zurückbleibt. Dieser bildet zuerst eine größtenteils kovalent an das Substrat gebundene Schicht auf der Oberfläche, die „Interfacial Layer“ genannt wird. Bei längerem Erhitzen und weiterem Abdampfen von Si werden diese kovalenten Bindungen abgebaut, was zu einer ersten Lage Graphen und einem neuen Interfacial Layer führt. Durch längeres Heizen können unter der ersten Lage Graphen noch weitere Lagen Graphen gezüchtet werden [49], die im Rahmen dieser Arbeit von der ersten Lage zum Interfacial Layer hin aufsteigend nummeriert werden. Das Ergebnis eines solchen Prozesses ist schematisch in Abbildung 3.1 gezeigt. Da die Wahrscheinlichkeit für das thermische Ablösen eines Siliziumatoms an Stufenkanten besonders hoch ist, wächst Graphen bevorzugt dort. Neben den graphenisierten Proben wurde auch eine Probe hergestellt, die ausschließlich den Interfacial Layer zeigt. Die Qualität und teilweise auch die Morphologie eines solchen Graphenfilms, kann (unter anderem) mittels Low Energy Electron Diffraction (LEED) [48], Low Energy Electron Microscopy (LEEM) [44], Raman-Spektroskopie [50], Scanning Tunneling Microscopy (STM) [36] und dem AFM [47] überprüft werden. Ein großer Vorteil dieser Materialkombination ist, dass für molekulardynamische Simulationen nicht nur das Potential des Graphens sondern auch das des SiC bekannt ist, sodass theoretische Vorhersagen und Experiment miteinander verglichen werden können.

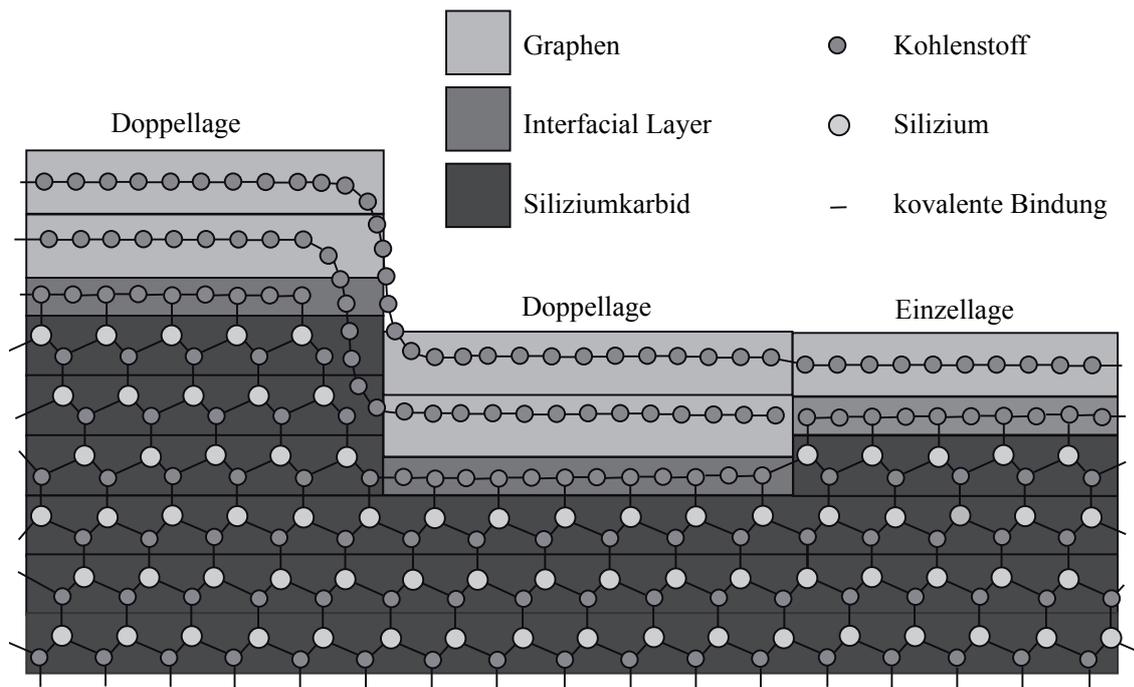


Abbildung 3.1: Schematischer Querschnitt durch einen SiC Einkristall nach erfolgter Wärmebehandlung unter Inertatmosphäre. Links sind zwei Graphenlagen eingezeichnet, rechts eine. Die oberste Schicht ist die sogenannte erste Lage, da sie als erste gewachsen ist. Die unter der ersten Lage gezeigte zweite Graphenlage ist somit die zweite. Darunter ist eine teilweise kovalent an das SiC Substrat gebundene, kohlenstoffreiche Schicht dargestellt, der sogenannte „Interfacial Layer“.

Entnommen aus Held *et al.* [47]

Die SiC Oberflächen zeigen keine regelmäßigen atomaren Stufen, wie man sie für einen leicht gegen die Kristallrichtung geschnittenen Wafer erwarten würde, sondern große Terrassen, die sich mit hohen Stufendichten abwechseln. Dieses temperaturinduzierte Phänomen ist als „Step-Bunching“ bekannt [51]. Im Reibungsbild des AFMs ist die erste Lage anhand der höheren Reibung von der zweiten Lage unterscheidbar, während eine Unterscheidung in der Topographie nicht möglich ist.

3.2.2 Kupfer

Wie in der Einleitung erwähnt, wird der Wachstumsprozess von Graphen auf Kupfer durch ein thermisch aktiviertes Abscheiden aus der Gasphase erreicht. Dazu wird das hochreine Kupferstück (99,95 %) wie auch die Kohlenstoffquelle (CH_4) in einer Ar/ H_2 Atmosphäre in die Nähe des Cu-Schmelzpunktes (1084°C) gebracht (1050°C) und dort für 15 Minuten gehalten. Bei diesen Bedingungen wird der Precursor thermisch in Anwesenheit von Kupfer zersetzt. Sobald das Kupfer komplett mit einer Lage Graphen bedeckt ist, ist die Reaktion automatisch beendet, in einem solchen Fall wird von einem selbstpassivierenden Prozess gesprochen (eine korrekte Probenvorbereitung und passende Prozessparameter vorausgesetzt [52]). Andere Metalle, wie Nickel, haben eine höhere Löslichkeit für Kohlenstoff, sodass auf ihnen z.B. zweilagiges Graphen gewachsen werden kann. Eine relativ neue Studie [50] zu dieser Technik zeigt, dass die Güte des Precursors fast egal ist, hier wird die Qualität in Abhängigkeit von verschiedenen Ausgangsmaterialien verglichen (Pfadfinderkekse, Schokolade, Plastik, Gras, Käferbeine und sogar Hundekot). Das sich auf der Oberfläche formende Graphen bildet große einkristalline Flächen, die insbesondere an Korngrenzen des Kupfers an anders orientierte Graphenkristalle anschließen [53]. Auch auf diesem Substrat haben sich zur Untersuchung der Graphengüte LEED, LEEM, STM und Raman-Spektroskopie bewährt [54]. Die Facettierung der Oberfläche kommt ausschließlich vom Substrat, sie wird nicht vom Graphen induziert, jedoch dadurch stabilisiert [54]. Die Kristallitbildung des Kupfers, die zu den Facetten führt, kann nicht verhindert werden, da sie schon bei etwa 300°C einsetzt, der Wachstumsprozess jedoch erst bei deutlich höheren Temperaturen funktioniert.

3.3 Experimentelle Durchführung

Zur tribologischen Untersuchung des Graphens wurden im Regelfall folgende Schritte durchgeführt: Zuerst wird ein Teil der Fläche, auf der das mikrotribologische Experiment stattfinden soll, mittels AFM untersucht. Danach wird das Reibungsexperiment durchgeführt und abschließend wird die selbe Stelle wieder mit Hilfe des AFMs abgebildet. Durch den Vergleich der AFM Aufnahmen ist eine Analyse der lokalen Änderungen möglich. Auf dem Übersichtsscan ($50\ \mu\text{m}$ Kantenlänge) ist der Startpunkt des mikrotribologischen Experiments sichtbar, sodass eine örtliche Korrelation zwischen dem mikrotribologischen Experiment und der AFM Untersuchung sichergestellt ist. Es hat sich herausgestellt, dass es zum erfolgreichen Abbilden einer

Spur auf graphenisiertem SiC unumgänglich ist, dass die schnelle Scanrichtung des AFMs senkrecht zur mikrotribologischen Messung verläuft.

Die makroskopischen Reibungsexperimente wurden mit Hilfe des Mikrotribometers (siehe Kapitel 2.2.2) ausgeführt. Mit einer relativ weichen Feder ($k_N=32,55 \text{ N/m}$, $k_L=36,53 \text{ N/m}$), konnten die geringen auftretenden Kräfte im MB 1 der FOS gut gemessen werden. Als Gegenkörper wurde eine Rubinkugel mit einem Durchmesser von $500 \mu\text{m}$ möglichst direkt unterhalb des Spiegels geklebt. Für die meisten Experimente wurde die Probe bei einer Normalkraft von $F_N=0,1 \text{ mN}$ mit einer Geschwindigkeit von $50 \mu\text{m/s}$ über $400 \mu\text{m}$ verfahren, die Anzahl der Zyklen wurde zum Studium des Einlaufverhaltens variiert. Es wurden mindestens 1000 Punkte pro Halbzyklus aufgenommen.

Bei der rasterkraftmikroskopischen Untersuchung der Reibspuren wurde die Probe im Kontaktmodus abgebildet, um die Graphenlagen anhand ihres unterschiedlichen Reibungskoeffizienten zu unterscheiden. Als Cantilever wurde der NanosensorsTM PPP-Cont, mit einer nominellen normalen Steifigkeit von $0,2 \text{ N/m}$ verwendet. Da das Signal an der Photodiode des AFMs auch im Ruhezustand nicht ganz driftfrei und die Kalibration der Sensitivität von der Piezohysterese abhängig ist, konnte kein exakter Wert für die Normalkraft angegeben werden. Für die Messungen wurde der Cantilever um etwa 1 V aus der Ruheposition ausgelenkt, was bei einer Sensitivität von etwa 60 nm/V grob 12 nN entspricht. Üblicherweise bestand ein Scan aus 256 Linien mit 512 Pixeln pro Linie, die Bilder wurden linear in der langsamen Scanrichtung interpoliert. Es wurden drei Scans mit Seitengrößen von $50 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ bei einer Scangeschwindigkeit von jeweils $50 \mu\text{m/s}$, $40 \mu\text{m/s}$ und $20 \mu\text{m/s}$ aufgenommen. Da die Probe sehr flach ist, konnte der Regelkreis mit sehr geringen Einstellungen betrieben werden, die Verkipfung zwischen AFM und Probe kann vom Controller automatisch vermessen und korrigiert werden. Zwar wurden auch auf Kupfer mit dem Standard-AFM Aufnahmen zu den Experimenten erzeugt, aber die in diesem Kapitel gezeigten AFM Aufnahmen auf graphenisiertem Kupfer wurden mit dem NanoWizard 3 von JPK (Berlin, Deutschland) erstellt, sie haben 512 Linien mit jeweils 512 Punkten. Das AFM von JPK ist anders als das AFM im MuScaT mit einer vollwertigen Aufsichtkamera ausgestattet, was die Unterscheidung einzelner Kupferkristallite ermöglichte.

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Siliziumcarbid mit Graphen

Reibkoeffizient und Kontaktradius

Die hier gezeigten Messungen wurden auf der in Erlangen hergestellten Probe „Erlangen-SC-G 64-29“ durchgeführt, sie hat laut XPS Analyse einen Bedeckungsgrad von 1,24 Monolagen.

Alle mikrotribologischen Messungen in Abbildung 3.2 zeigen einen anfangs geringen Reibungskoeffizienten von weniger als 0,05. Nach etwa zehn Zyklen strebt

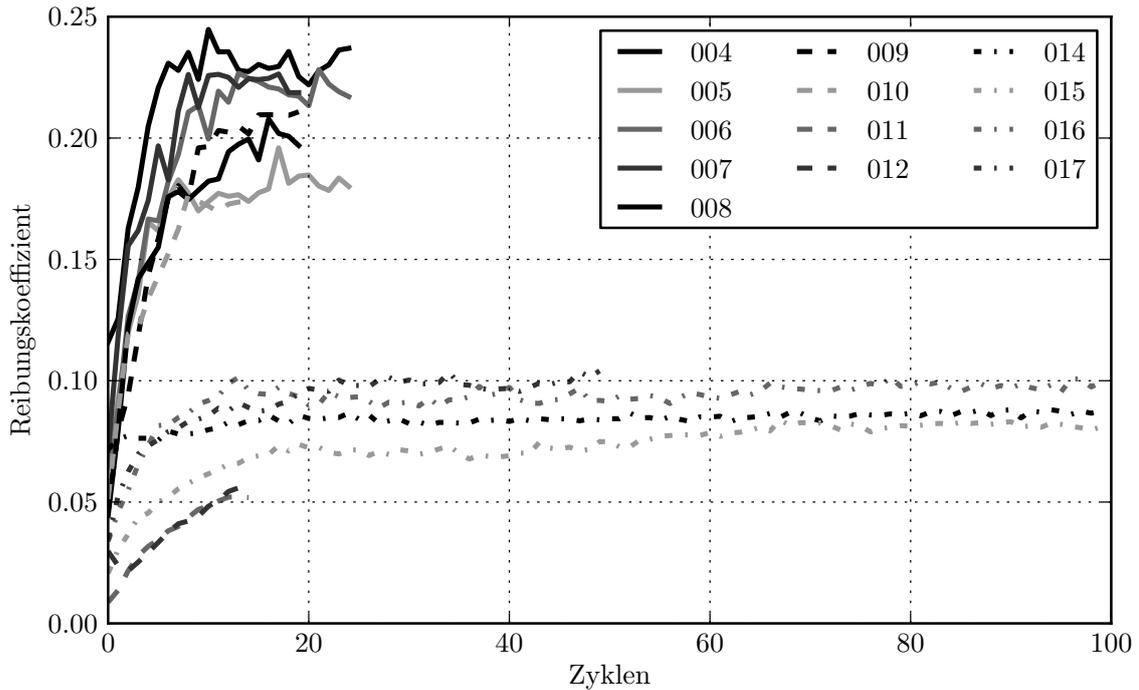


Abbildung 3.2: Ein typischer Satz Ergebnisse für mikrotribologische Messungen auf graphenisiertem SiC mit einer Normalkraft von 0,1 mN. Obwohl die gleiche Probe, Reibkörper und Parameter verwendet wurden, streuen die Messungen stark. Die Nummern der Legende zeigen die Reihenfolge der Experimente an. Die Zyklenzahl wurde variiert um die Oberflächenschädigungsmechanismen zu untersuchen.

er gegen einen Grenzwert zwischen 0,06 und 0,25. In Anbetracht dessen, dass die selben experimentellen Parameter gewählt wurden, erscheint eine Reproduzierbarkeit nicht gegeben zu sein. Der Unterschied der Reibung zwischen den Experimenten ist unabhängig von der Substratposition: Nachdem eine große Änderung in der Reibung festgestellt wurde, wurde eine alte Messposition zum Vergleich angefahren. Die neue Messung war vergleichbar mit der zeitlich direkt davor stattgefundenen Messung, allerdings nicht mit der Messung, die vorher an dieser Position ausgeführt wurde. Daraus lässt sich schließen, dass die Änderung der Reibung hauptsächlich auf eine Änderung der Saphirkugel zurückzuführen ist und nicht auf eine Änderung des Substrats. Da die Reibung sich nicht monoton, sondern eher schrittweise und unvorhersagbar änderte, kann ein Langzeitabnutzungseffekt ausgeschlossen werden. Außerdem wurde die Rubinkugel auf der Probe über eine Strecke von 3,2 m eingefahren um dieses Problem zu vermeiden. In den AFM Untersuchungen der Kratzer (siehe dazu auch: Abbildungen 3.3 und 3.4) wurde festgestellt, dass die Breite des beschädigten Bereichs fast immer unterschiedlich ist. Während der ersten Reibungszyklen entstehen kleine Bereiche deutlich höherer Reibung entlang der Laufrichtung der Rubinkugel. Rissartige Strukturen mit gleichem, hohen Reibungskoeffizienten finden sich entlang der entstehenden Verschleißspur. Je länger das mikrotribologische

Experiment ausgeführt wird, um so größer ist der entstehende Schaden. Nach dem Einlaufen findet sich eine größtenteils durchgängige Spur hoher Reibung, umgeben von Rissen im Graphenfilm sowie Bruchstücken (Abbildung 3.2, mittleres AFM Bild).

Da das Graphen offensichtlich abblättert, stellt sich die Frage, ob die freigelegte Schicht der „Interfacial Layer“ ist. Um dies herauszufinden, wurde mit dem selben Experiment ein Versuch auf der Probe durchgeführt, die so hergestellt wurde, dass sie nur den Interfacial Layer zeigt. Nach dem mikrotribologischen Experiment auf dieser Probe wurde keine Verschleißspur gefunden. Zum Vergleich der Messungen von graphenisiertem SiC und dem Interfacial Layer wurden die mit dem AFM gemessenen Reibungskräfte der graphenisierten Oberfläche der selben Stelle mit Verschleißspur und die vom Interfacial Layer zusammen in Abbildung 3.3 als Histogramm aufgetragen. Das Histogramm für die unbeschädigte graphenisierte Probe zeigt die erwartete bimodale Verteilung für die unterschiedlichen Reibungskräfte auf ein- und zweilagigem Graphen. Nach einigen Zyklen des Mikrotribometers zeigt sich ein neuer Peak im Histogramm, der der Reibung auf dem Interfacial Layer entspricht, wie der Vergleich mit dem reinen Interfacial Layer zeigt.

Benetzung von Graphen

Beim Vergleich der Messungen auf Graphen fiel auf, dass mit zunehmendem Alter der Probe insbesondere die AFM Bilder in der Reibung unterschiedliche Werte aufwiesen, die Oberfläche wurde mit der Zeit adhäsiver. Insbesondere nach mikrotribologischen Experimenten wurde, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, ein Bereich in der Nähe der Verschleißspur gefunden, der eine deutlich geringere Reibung aufweist. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Stelle ebenfalls in Kontakt mit der Rubinkugel gewesen ist, jedoch der Druck nicht hoch genug war, um das Graphen zu beschädigen. Wird die selbe Stelle später nochmals abgebildet, so ist festzustellen, dass dieser neu entstandene Reibungskontrast mit der Zeit abnimmt und fast zur Gänze wieder verschwindet. Mittels einer AFM Tapping Aufnahme, wie in Abbildung 3.4 unten gezeigt, konnten kleine Blasen auf der ersten Lage gefunden werden, die im Kontakt Modus zum Verschmieren neigen. Bei Trocknung einer solchen Probe, finden sich größtenteils amorphe Ablagerungen auf der ersten Lage. Im SEM konnte eine große, teilkristalline Ablagerung gefunden und abgebildet werden. Die Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) dieser Stelle zeigt eine gut messbare Konzentration an Na und Cl, also Kochsalz. Da die Probe nie in Kontakt mit Kochsalzlösung gekommen ist, muss eine Ablagerung aus der Luft angenommen werden. Für diese Vermutung spricht außerdem, dass der Effekt mit der Zeit zugenommen hat und nicht spontan auftrat. Es ist naheliegend, dass sich der Reibungskontrast lokal im Zusammenhang mit der An- oder Abwesenheit von Wasser ändert. Weiter zeigt das Verschwinden des Reibungskontrasts über die Zeit, dass Wasser auf der Probe relativ mobil ist, da es durch die AFM Spitze zur Seite geschoben werden kann. Das Wasser findet sich als Erhebung in einem anschließenden größeren Scan an den Kanten des vorhergegangenen Scans.

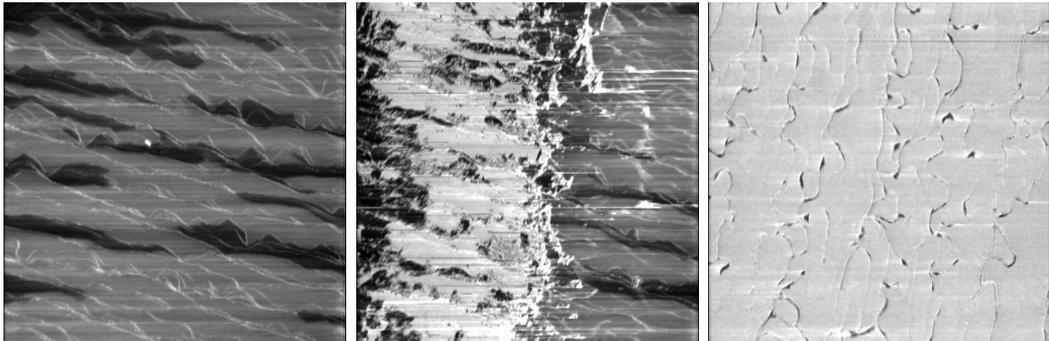
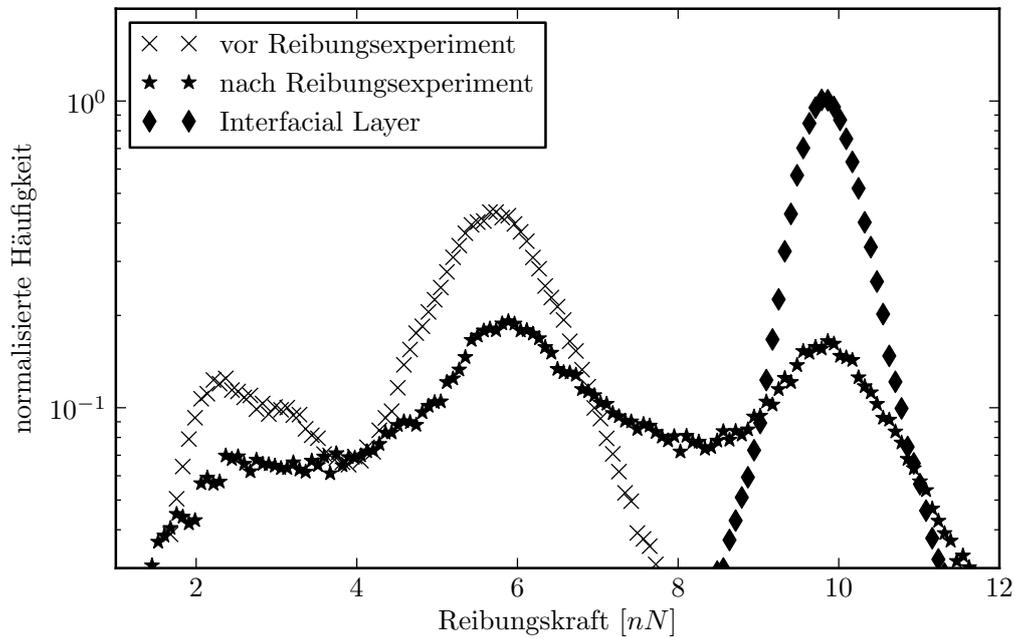


Abbildung 3.3: Häufigkeitsverteilung der gemessenen Reibungskräfte für die unten gezeigten AFM Bilder. Das linke, bzw. das mittlere AFM Reibungsbild zeigen das graphenisierte SiC vor und nach dem mikrotribologischen Experiment, das Rechte zeigt das einer Interfacial Layer Oberfläche. Der erste Peak bei etwa 2,3 nN entspricht der zweiten Lage Graphen, der mittlere Peak bei 5,8 nN der ersten Lage und der dritte Peak bei 9,8 nN repräsentiert den Interfacial Layer. Die Verteilungen belegen, dass die erste und zweite Lage Graphen abgetragen werden und der Interfacial Layer übrig bleibt. Die AFM Reibungsbilder mit einer Kantenlänge von 20 μm sind mit einer Farbskala passend zur x-Achse der Histogramme dargestellt.

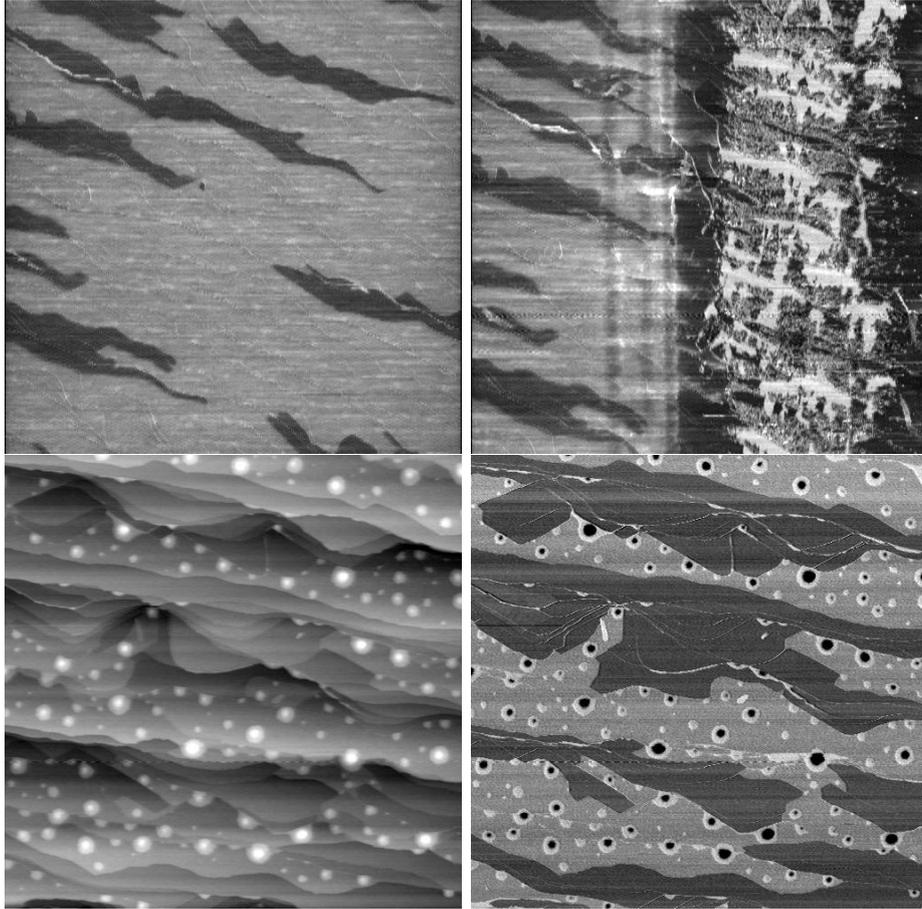


Abbildung 3.4: Oben: Vergleich der selben Stelle vor und nach einem mikrotribologischen Experiment mit 25 Zyklen mittels AFM. Beide Reibungsbilder haben eine Kantenlänge von $20\ \mu\text{m}$ und eine Grauskala von $0\ \text{nN}$ bis $30\ \text{nN}$. Vor der Durchführung des Experiments (links) sind die beiden Schichten Graphen in der Reibung erkennbar. Nach dem mikrotribologischen Experiment (rechts) findet sich entlang der Verschleißspur einen Bereich geringerer Reibung. Unten: Tapping AFM Bild von Graphen auf SiC. Die Probe wurde bei Laborbedingungen gelagert und gibt Aufschluss über die Herkunft der lokal verminderten Reibung. Es sind lokale tropfenförmige Wasserablagerungen sichtbar, die ausschließlich auf der ersten Lage zu finden sind. Die Kantenlänge ist $5\ \mu\text{m}$, die Höhenskala des linken Topographiebildes erstreckt sich über $9,8\ \text{nm}$ und die Phasenverschiebung der Cantileverschwingung, die im linken Bild dargestellt ist, geht über 21° .

Selbstheilung von Schadstellen

Bei der Untersuchung der Mobilität des Wassers wurde, wie schon erwähnt, mehrfach der selbe Ort untersucht. Um die Dynamik des Vorgangs abzuschätzen, wurde nach einem mikrotribologischen Experiment ein ganzer Tag lang die selbe Stelle in regelmäßigen Abständen mit dem AFM abgebildet. Jeder Abbildungszyklus hat etwa 10 Minuten gedauert, und zwischen zwei Bildern wurden zehn Minuten Pause eingehalten. In Übersichtsbildern und an den Rändern der langsamen Scanrichtung der verwendeten Aufnahmen wird ersichtlich, dass Wasser aus dem Scanbereich herausgeschoben wird. Dass das Wasser mit der Spitze verschmierbar ist, spricht zwar für die Mobilität des Wassers, verhindert jedoch effektiv Rückschlüsse über die eigentliche Diffusionsgeschwindigkeit auf der Oberfläche. Allerdings ist auf diesen Bildern ein Effekt sichtbar, wie er von Sandoz-Rosado *et al.* [39] erwähnt wird, nämlich ein Zurückfalten der abgerissenen Graphenlagen auf die Oberfläche. Wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, heilen insbesondere kleinere Schadstellen wie Risse aus, größere Schadstellen werden teilweise kleiner. Stellen, wo das Graphen komplett delaminiert ist, können offensichtlich nicht mehr verheilen, der Schaden ist permanent.

3.4.2 Kupfer mit Graphen

Die Experimente auf graphenisierendem Kupfer wurden analog zu Kapitel 3.2.1 durchgeführt. Im Vergleich zum Experiment auf SiC ist die Reibung wie erwartet zwischen einzelnen Versuchen reproduzierbar, da das Kupfer anders als das SiC Substrat elastisch plastisch verformbar ist. Unerwartet ist, dass mikrotribologisch keinerlei Unterschied zwischen graphenisierendem und ungraphenisierendem Kupfer besteht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.6 zusammengefasst: Nach einem sehr kurzen Einlaufen ist die Reibung gleichbleibend niedrig bei einem Reibungskoeffizienten von etwa 0,06. Insbesondere während des Einlaufens finden sich unabhängig von der Probe immer wieder nicht stabile Erhebungen auf der Probe, vermutlich Partikel, die nach einigen Zyklen aus der Reibspur entfernt werden, und nur durch ihre Topographie einen Reibungscontrast zeigen. Die Untersuchung mit dem AFM zeigt hauptsächlich das Einlaufverhalten in Form einer stärker werdenden plastischen Deformation der Facetten des Kupfers, bis ein Gleichgewicht zwischen Last und Elastizität des Kupfers erreicht ist. Während Kupferproben ohne Graphenisierung im AFM untereinander reproduzierbare Reibungskräfte zeigen, konnte dies auf graphenisierendem Kupfer nicht gefunden werden. Da darüber hinaus auf den Proben Bereiche durch lokale Verunreinigungen deutlich adhäsiver waren als andere, ist eine Auswertung allein über die mikroskopische Reibung wie beim SiC (siehe Abbildung 3.3) nicht möglich.

Bei einer lichtmikroskopischen Betrachtung, wie sie in Abbildung 3.7 gezeigt wird, fiel auf, dass sich, anders als auf dem nicht graphenisierendem Kupfer, beim graphenisierendem Kupfer unterschiedlich gefärbte Bereiche bilden. Eine rasterkraftmikroskopische Untersuchung der Bereiche zeigt auf verschiedenen Körnern des Kupfers unterschied-

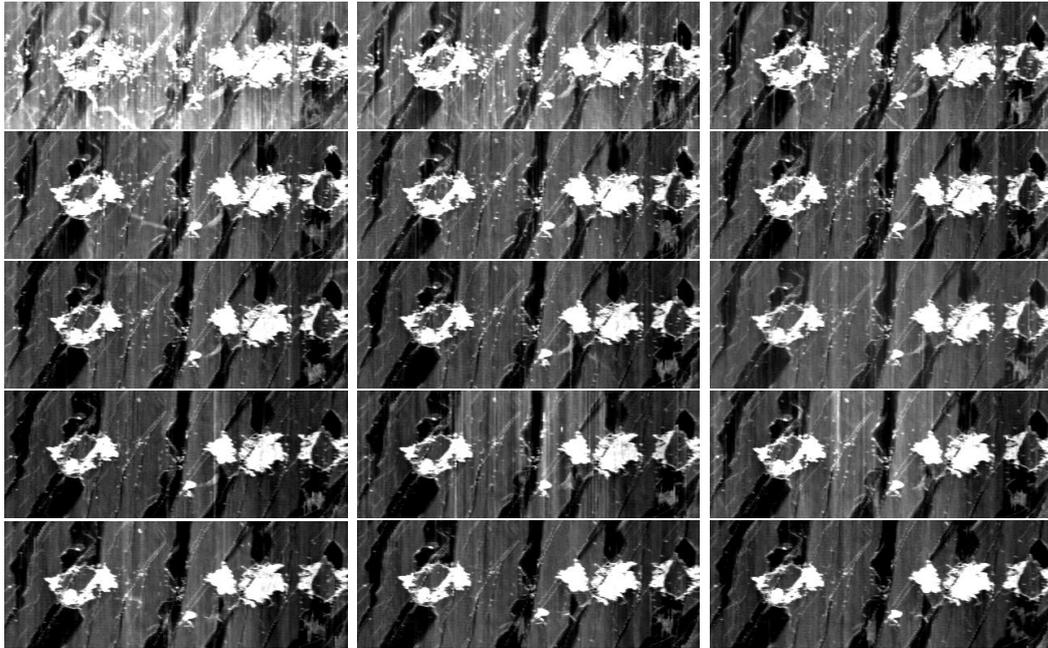


Abbildung 3.5: Zeitreihe von AFM Aufnahmen der Verschleißspur eines mikrotribologischen Experiments mit nur fünf Zyklen. Zwischen den Bildern ist ein Zeitfenster von zehn Minuten, der Zeitverlauf zwischen den Bildern ist gemäß des Fließtextverlaufs. Die Reibungsskala der um 90° zur ehemaligen Scanrichtung gedrehten Reibungsbilder geht von 4 mV bis 20 mV. Jeder Bildausschnitt hat die Kantenlängen $6,09 \mu\text{m}$ zu $16,37 \mu\text{m}$. Insbesondere zu Beginn ist beobachtbar, wie leichte Beschädigungen selbst verheilen. Die Verringerung der Reibung der ersten Lage Graphen im Verlauf der Bildserie ist auf das Verschieben von Wasser durch den Scanvorgang zurückzuführen.

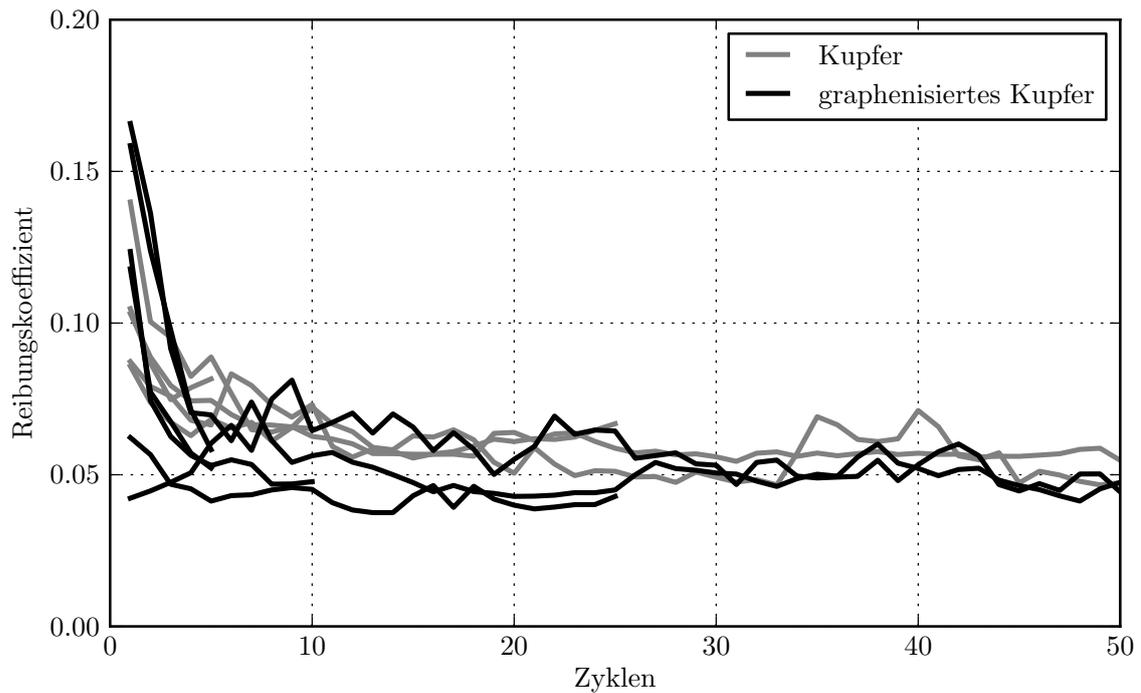


Abbildung 3.6: Reibungskoeffizient gegen Zyklenzahl von mikrotribologischen Experimenten von Rubin auf Kupfer mit und ohne Graphen. Nach einem sehr kurzen Einlaufen bleibt die Reibung auf einem sehr tiefen Niveau, unabhängig ob Graphen vorhanden ist oder nicht.

liche Orientierungen, die im Vergleich zum nur wärmebehandelten Kupfer sehr stark ausgeprägte Facetten zeigen. Eine Auswahl ist ebenfalls unten in Abbildung 3.7 gezeigt, die Facetten sind oft mit punktförmigen Erhebungen versehen. Eine Untersuchung der Qualität des Graphenfilms mittels Raman-Spektroskopie zeigt für verschieden eingefärbte Bereiche starke Unterschiede; nur die dunklen Bereiche scheinen graphenisiert zu sein, die anderen Bereiche haben zwar Kohlenstoff an der Oberfläche, jedoch nicht in der Graphen Konfiguration. In den unten in Abbildung 3.7 gezeigten Ramanspektren kann die Güte des Graphens von den Verhältnissen der Peaks abgelesen werden. Die für Graphen typischen Peaks sind die G Linie bei etwa 1582 cm^{-1} , die D Linie bei etwa 1350 cm^{-1} , sowie die G' Linie bei 2700 cm^{-1} [55]. Bei sehr großen, defektfreien Graphenlagen ist nur die G Linie und eine G' Linie mit doppelter Intensität sichtbar, während bei beschädigten Graphenlagen ein hoher D und ein deutlich kleinerer G und D' Peak sichtbar ist; Details finden sich in [56]. Aus den gezeigten Spektren ergibt sich, dass das Graphen auf dem Kupfer keine hohe Qualität hat, jedoch auch nicht amorph vorliegt. Je heller der Bereich auf dem Kupfer ist, um so mehr geht der Kohlenstoff in eine graphenartige Konfiguration über.

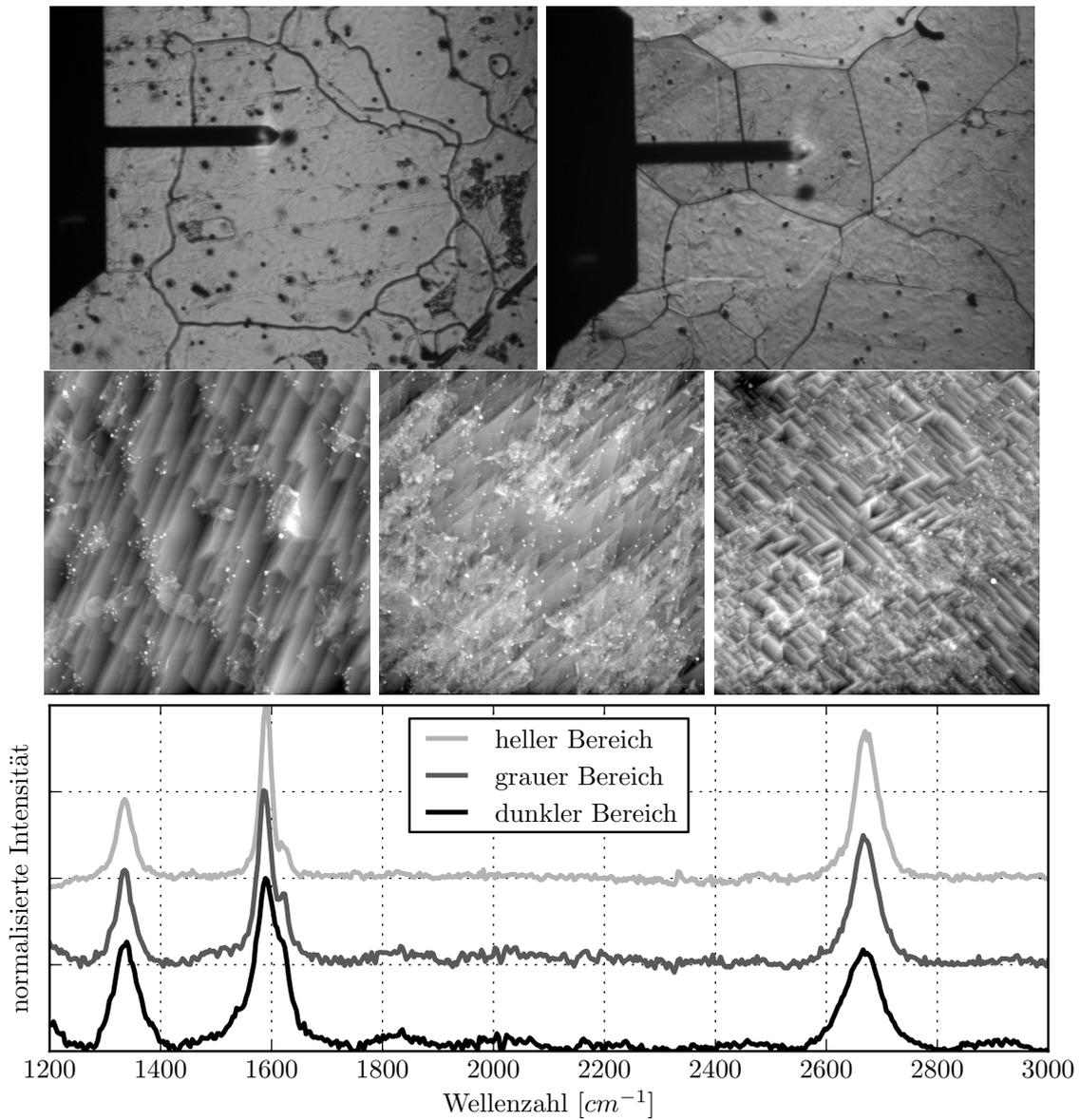


Abbildung 3.7: Optisches Bild aus dem AFM, zusammen mit einigen Topographieaufnahmen auf unterschiedlichen Facetten des graphenisierten Kupfers (Kantenlänge 10 μm , Höhengkala 100 nm), sowie Ramanmessungen auf dem graphenisiertem Kupfer. Oben links ist eine nur wärmebehandelte Kupferprobe gezeigt, oben rechts eine Graphenisierte. Auf beiden Proben erkennt man, dass die Probe durch vorherige Prozessschritte verschmutzt wurde. Im Vergleich ist eine unterschiedliche Färbung der graphenisierten Oberfläche sichtbar. Der unterste Graph zeigt Ramanspektren von Dr. Mesut Aslan von verschiedenen Bereichen des graphenisierten Kupfers. Je heller das Kupfer aussieht, desto besser ist es graphenisiert, die dunkleren Bereiche sind lediglich graphitisiert.

3.5 Diskussion

3.5.1 Graphenisiertes Siliziumcarbid

Kontaktfläche und Reibung

In den AFM Aufnahmen, wie z.B. Abbildung 3.5, sind regelmäßig fehlende Flächen von Graphen zu erkennen. Die Kanten der Schadbereiche fallen sehr regelmäßig mit den Stufenkanten des Substrats zusammen. Daraus kann geschlossen werden, dass das Graphen an den Stufenkanten abscherft, da dort während einer mikrotribologischen Messung der höchste Druck herrscht. Von den Rissen aus scheren Bruchstücke vom Substrat ab, da sie nach dem Verlust der lateralen, kovalenten Bindung nur noch durch Van-der-Waals Kräfte an das Substrat gebunden sind. Teilweise finden sich allerdings verbleibende Graphenstücke in der Nähe von Stufenkanten, wo sie anscheinend topographisch vor dem Abscheren durch die Rubinkugel geschützt sind. Durch den Vergleich mit der reinen Interfacial Layer Probe kann gefolgert werden, dass das Graphen innerhalb von zehn Zyklen abgetragen wird und nur noch der stabile Interfacial Layer zurückbleibt. Die Oberfläche selbst sowie der Interfacial Layer scheinen nicht beschädigt zu werden. Bruchstücke an der Seite der Verschleißspur sind entweder abgerissenes oder aufgefaltetes Graphen [39] oder, wahrscheinlicher, Stücke des Rubingegenkörpers, der wie vermutet, abrasiven Prozessen unterliegt.

Eine Verifizierung von Amontons Gesetz ist offensichtlich nicht möglich, da die Reibungskoeffizienten bei gleichen Bedingungen stark streuten (vgl. Abb. 3.2). Jedoch wurde festgestellt, dass die Breite der Kratzspur deutlich variierte und somit auch die Kontaktfläche zwischen Probe und Gegenkörper. Diese Beobachtungen legen eine Analyse gemäß Bowden und Tabor [15] nahe, die ähnlich wie die DMT Theorie [57] und auch atomistische Simulationen [58] für Vielkontakte einen linearen Zusammenhang zwischen Kontaktfläche und Reibungskoeffizient vorhersagen. Eine klassische Analyse mit Hertz'scher Kontaktmechanik ist nicht möglich, weil SiC und Rubin beide nicht nachgiebig sind und keine gleichmäßige Kontaktfläche formen. Um die Kontaktfläche abzuschätzen wurde stattdessen ein kreisförmiger Kontakt angenommen und anhand der Breite der Verschleißspur abgeschätzt. Zwar weisen Kratzer außerhalb der Verschleißspur auf weitere Kontakte hin, dennoch wurde sie als Abschätzung für die Größe der Kontaktfläche genommen. Auch berücksichtigt diese Annäherung nicht, dass die Kontaktgeometrie entlang der Verschleißspur z.B. elliptisch oder aus vielen Einzelkontakten bestehen könnte, da der Kratzer eine Projektion der Kontaktfläche entlang der Fahrtrichtung ist.

Wird die Reibungskraft des Experiments gegen die Kontaktfläche aufgetragen, wie in Abbildung 3.8 geschehen, erkennt man einen linearen Zusammenhang, der besagt, dass die Reibung von der tatsächlichen Kontaktfläche abhängt. Die Steigung der Kurve (1,2 MPa) gibt eine Abschätzung für die Schersteifigkeit des Kontakts zwischen Rubin und dem graphitischen Interfacial Layer. Eine endliche Reibungskraft von 4,9 μN bei keiner Kontaktfläche wie sie der Fit in Abbildung 3.8 zeigt, bedarf einer Erklärung. Es könnte ein Artefakt sein, das durch eine nichtlineare Abhän-

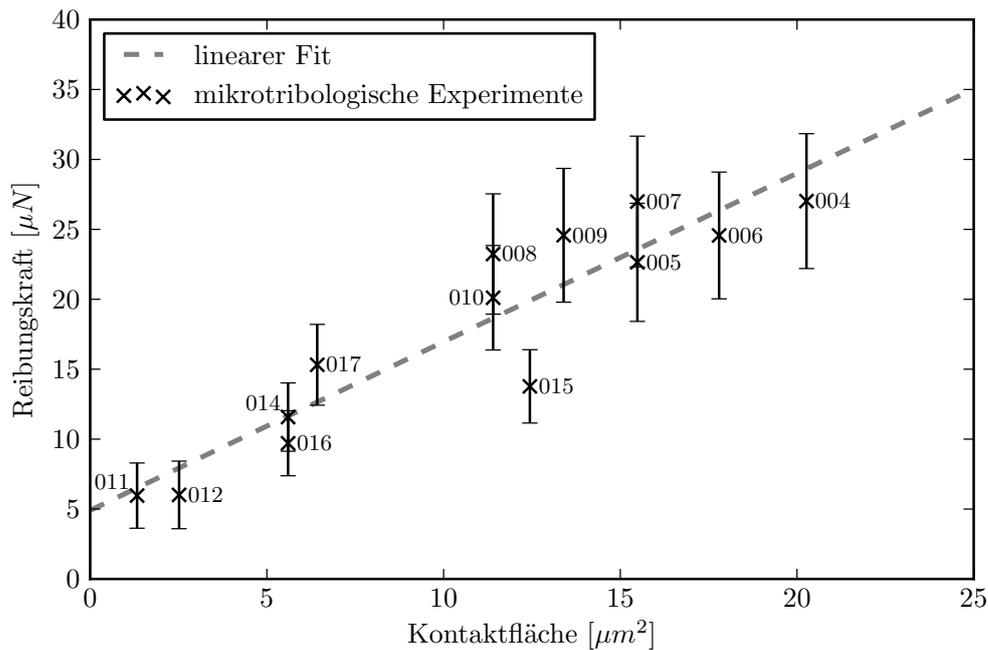


Abbildung 3.8: Reibungskräfte der mikrotribologischen Experimenten aus Abbildung 3.2 aufgetragen gegen die Kontaktfläche, die aus AFM Aufnahmen abgemessen wurde. Die Zahlen geben wieder die Reihenfolge der Experimente an. Die Steigung des linearen Fits ist 1,2 MPa und der Schnittpunkt mit der y-Achse ist bei 4,9 μN . Die Reibungskraft wurde als Mittelwert über die letzten fünf Zyklen gemittelt, die Standardabweichung des Mittelwerts ist durch die Fehlerbalken angezeigt.

gigkeit zwischen geschätzter und tatsächlicher Kontaktfläche herrührt. In einem Mehrkontaktsystem, wie es hier vorliegt, ist die echte Kontaktfläche deutlich kleiner als der angenommene kreisförmige Kontakt. Daher ist die aus dem Fit ermittelte Schersteifigkeit eine Abschätzung für die untere Grenze, eine gefittete Gerade, die durch den Nullpunkt geht, hätte eine etwa drei mal so hohe Steigung. Alternativ könnte die Reibung bei „keinem“ Kontakt aber auch der Anteil der Reibung sein, der nicht destruktiv ist und daher in den AFM Bildern nicht berücksichtigt werden konnte. Das lokale Verdrängen von Flüssigkeit wie in Abbildung 3.4 gezeigt, wie auch die Beobachtung von Mikrorissen außerhalb der Verschleißspur, unterstützt diese Vermutung, dass Teile der Last außerhalb der Verschleißspur getragen werden.

Benetzung von Graphen

Die beobachtete Benetzung des Graphens hatte mikrotribologisch keine Auswirkungen, da der Reibungsprozess vor allem durch die Kontaktfläche mit dem Interfacial Layer bestimmt wird. Nichts desto trotz ist Wasser zumindest anfangs in der Reibspur und könnte theoretisch zur Bildung eines $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tribofilms [59] geführt haben.

Allerdings wurden weder auf dem Gegenkörper noch auf dem Substrat Hinweise für die Bildung eines Tribofilms gefunden. Zusammenfassend lässt sich, insbesondere im Hinblick auf die AFM Experimente schließen, dass die Menge an Wasser auf der Oberfläche nicht nur einen großen Einfluss auf das elektrische Verhalten, sondern auch auf das Reibverhalten von Graphen hat. Die präferentielle Benetzung der ersten Lage vor allen anderen Lagen, wurde in [60] experimentell bestätigt. Allerdings ist die Tröpfchenbildung nicht wie auf Graphit [61] abhängig von Stufenkanten, sondern ist insbesondere von der Graphenlage abhängig [60]. Es ist bemerkenswert, dass auf Graphen noch niemand über diskrete Tropfen berichtet hat, obwohl viele Untersuchungen in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit durchgeführt wurden.

Insbesondere in Hinblick auf Experimente im Ultra-Hochvakuum, wo der Reibungs- kontrast zwischen beiden Schichten nur unter größtem Aufwand messbar ist (fortführende Arbeit von Christian Held basierend auf [36]), stellt sich weiterhin die Frage, welcher Effekt die Reibung auf Graphen dominiert. Zum einen übt ein Wasserfilm zwischen Oberfläche und der AFM Spitze bekanntermaßen eine starke Kapillarkraft aus. Diese könnte zu einer erhöhten Reibung führen, indem es zu einem Auffalten des Graphens kommt, wie es in [35] beschrieben ist, wenn auch aus fundamental anderen Gründen. Genau dieser Effekt wurde kürzlich von Deng *et al.* auf Graphit experimentell belegt [37], [14]. Das in [35] verwendete Finite Elemente Modell berücksichtigt natürlich kein Wasser und ist für atomistische Interaktion offensichtlich nicht gut geeignet. Molekulardynamische Simulationen ohne Wasser [39] zeigen kein Auffalten, was insbesondere im Vakuum die Alternativhypothese, welche die Energiedissipation aufgrund der unterschiedlichen Elektron-Phonon Kopplung in den unterschiedlichen Lagen [36] unterstützt, und die Verformung der Graphenschicht durch Kapillarkräfte nicht ausschließt. Gemäß dieser These der Energiedissipation ist es einsichtig, dass eine Änderung der Leitfähigkeit durch Adsorption von Wasser ebenfalls eine Änderung in der Energiedissipation bedeutet [38]. Dieser Mechanismus erklärt allerdings nur den Kontrast zwischen einer Monolage Graphen und einer Mehrfachlage, da die Besonderheit der Elektron-Phonon-Kopplung nur in der ersten Monolage auftritt. Daher ist auch dieses Modell keine erschöpfende Erklärung für die Messung unterschiedlicher Reibung auf mehreren Schichten [34], abhängig von der Luftfeuchtigkeit.

Es wurde beobachtet, dass Wasser definitiv auf Skala der AFM Messungen einen Einfluss auf die Reibung hat, der makroskopisch nicht feststellbar ist (vgl. Kapitel 3.5.1). Das Wasser ist recht mobil auf der Oberfläche, auch über Schadstellen hinweg, und führt an Stellen, wo zuvor das Wasser mechanisch entfernt wurde, nach einiger Zeit wieder zu erhöhter Reibung. Eine erschöpfende Erklärung warum die Reibung vom Wassergehalt auf der Oberfläche abhängt, kann nicht gegeben werden, es ist vermutlich eine Mischung aus Kapillarkräften, abgeschirmten elektrostatischen Kräften [44] und der Änderung der elektronischen Eigenschaften [43]. Ein schmierender Einfluss von Wasser kann größtenteils ausgeschlossen werden; aufgrund der geringen Geschwindigkeit ist der hydrodynamische Einfluss unbedeutend und aufgrund des hohen Drucks wird das Wasser aus dem Kontakt gedrückt. Ein Vergleich mit Graphit kann anhand der durchgeführten Messungen nicht gezogen werden, da laut [60] erst

ab fünf Lagen Graphen keine Unterscheidung in der Benetzbarkeit mehr feststellbar ist.

3.5.2 Graphen auf Kupfer

Die mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3.7 zeigen Verschmutzungen vom Präparationsprozess, die sich für die mikrotribologischen Experimente als Störfaktor herausstellten. Bei nanoskaligen Reibungsexperimenten konnten für Kupfer reproduzierbare Histogramme für die Reibung erstellt werden, jedoch nicht bei graphenisiertem Kupfer. Dies wird zum einen der Topographie der Probe zugeordnet, zum anderen der lokal stark unterschiedlichen Graphenqualität, bzw. den amorphen Ablagerungen auf den Facetten. Eine mikrotribologische Unterscheidung zwischen graphenisiertem und nicht graphenisiertem Kupfer war nicht möglich, da in beiden Fällen die Reibung durch die Probenrauigkeit dominiert wird, die innerhalb weniger Zyklen durch plastische Deformation entlang der Verschleißspur an die Rauigkeit des Gegenkörpers angepasst wird. Die Tatsache, dass es, anders als auf SiC, keine Sicherheit gibt, ob der Graphenfilm intakt oder überhaupt in dieser Konfiguration vorliegt, verhindert eine tiefere Auswertung auf dieser Probe. Als alternatives Experiment mit einem Reibungspaar hart gegen weich wäre es in diesem Sinne praktischer gewesen mit einer Kupferkugel über graphenisiertes SiC zu reiben und die auf diesem System etablierte Auswertung mittels Histogrammen anzuwenden. Zusätzlich könnte durch Vermessen des deformierten Teils der Kupferkugel ein besseres Maß für die Kontaktfläche gewonnen werden. Alternativ könnten Experimente auf nicht ganz mit Graphen bedecktem Kupfer interessant sein, da dann im AFM ein Reibungscontrast zwischen Kupfer und Graphen sichtbar sein sollte, wie z.B. in [54] gezeigt.

Es ist bekannt, dass Graphen eine vernachlässigbare Reflektivität und eine bemerkenswert hohe Absorption von $\pi\alpha \approx 2,3\%$ hat, wobei $\alpha = e^2/\hbar c$ die Feinstrukturkonstante ist [62]. Interessanterweise gibt es anscheinend keine Studie, die die optischen Eigenschaften direkt auf dem ursprünglichen Trägermaterial vermisst, z.B. in Abhängigkeit von der Kristallorientierung, aber eine Reihe von Untersuchungen, die das Graphen zu diesem Zwecke auf ein anderes Substrat transferieren, das für optische Untersuchungen besser geeignet ist [63]. Erste Ramanmessungen von Mesut Aslan auf unterschiedlich gefärbten Körnern zeigen, dass die Graphenqualität eventuell schon anhand der Farbe im Mikroskop abgeschätzt werden kann. Jedoch werden noch weitere, systematische Messungen für eine gesicherte Aussage benötigt, um sicher auszuschließen, dass die Färbung z.B. hauptsächlich durch eine periodische Überstruktur der Facetten erzeugt wird. Eine elegante Lösung ist die Kombination des MuScaT mit einem Ramanspektrometer mit Faseroptik, sodass vor und nach dem mikrotribologischen Experiment die Probe lokal charakterisiert werden kann - eine solche Erweiterung des MuScaT ist bereits vorbereitet.

3.6 Zusammenfassung

Der Hauptbeitrag zur Reibung in mikrotribologischen Messungen auf graphenisier-tem SiC mit einem harten Gegenkörper, wie in diesem Fall Rubin, konnte auf die tatsächliche Kontaktfläche zwischen Rubin und dem Interfacial Layer zurückgeführt werden. Bei mikrotribologischen Untersuchungen dominiert für sehr kurze Zeit das Schichtversagen des Graphens die Messung, bis der Kontakt zum SiC dominiert. Als untere Abschätzung für die Schersteifigkeit des Kontakts zwischen Rubin und Interfacial Layer konnte ein Wert von 1,2 MPa experimentell bestimmt werden. Die Tatsache, dass im Graph 3.8 der Schnittpunkt mit der y-Achse nicht mit dem Nullpunkt übereinstimmt, ist ein Hinweis darauf, dass es eine kritische Schersteifigkeit des Graphens gibt, bevor es zu abrasiver Reibung kommt. Für eine Anwendung als molekulare Schmierschicht muss sichergestellt sein, dass die maximale Schersteifigkeit des Graphens nicht überschritten wird. Basierend auf den immer niedrigen Startwerten der Reibung (siehe Abbildung 3.2), ist die Reibung auf unversehrtem Graphen vermutlich sehr gering.

Es wurden weitere Hinweise auf den dominanten Einfluss von Wasser auf die Reibungsmessungen auf unterschiedlich vielen Graphenlagen gefunden. Welcher Mechanismus die Reibung durch die Anwesenheit von Wasser hauptsächlich verursacht, konnte nicht abschließend geklärt werden, die Vermutung liegt jedoch nahe, dass das Graphen durch Kapillarkräfte zur Spitze hin gefaltet und so die Kontaktfläche erhöht wird. Die Untersuchungen zur Benetzbarkeit einzelner Schichten von Zhou *et al.* [60] unterstützen diese Schlussfolgerung. Der dafür verantwortliche Auffaltungsmechanismus, wie es von Deng *et al.* [37] beschrieben wurde, könnte durch die Kommensurabilität zur Oberfläche verstärkt oder verringert werden. Eine Messung unter Wasser, die Kapillarkräfte ausschließt, könnte letztendlich Aufschluss geben.

Die starke Bevorzugung der ersten Lage bei der Benetzung von Graphen könnte für das selbstorganisierte Herstellen von Substraten mit chemisch modifizierten Bereichen ausgenutzt werden. So wäre zum Beispiel eine gezielte chemische Modifikation zur Optimierung des gewünschten elektrischen Verhaltens möglich.

Die Selbstheilung von Graphen, die theoretisch vorhergesagt wurde [39], wurde zum ersten Mal experimentell beobachtet (vgl. Abbildung 3.5). Da nur kleine Schadstellen über einen relativ langen Zeitraum ausheilen, ist dieser Effekt in einer tatsächlichen Anwendung voraussichtlich nicht immer gut nutzbar.

Unterschiede in der Reibung zwischen Rubin und Kupfer mit und ohne Graphen als Grenzfläche konnten nicht festgestellt werden. Das Kupfer verformt sich unter dem Einfluss der Normalkraft im Verlauf des Experiments. Da sich auf Kupfer genau eine Monolage Graphen befindet (oder graphitische Strukturen in dunkleren Bereichen), sollte zwischen Kupfer und Graphen in der Reibung im AFM unterschieden werden können, wenn freie Stellen vorhanden sind. Da bei Experimenten auf Kupfer keine Möglichkeit bestand, die Qualität des Graphenfilms insbesondere in der Verschleißspur nach dem Experiment zu überprüfen, können hauptsächlich Vermutungen angestellt werden. Die Tatsache, dass sich Kupfer im Kontakt verformt, bietet die alternative Möglichkeit statt mit Rubin mit einer Kupferkugel gegen das

graphenisierte SiC Reibungsexperimente auszuführen, sodass die Kontaktfläche und die Schadensmechanismen bei verformbaren Reibpaaren untersucht werden können. Dies würde genaueren Aufschluss über anfangs gestellte Fragen geben, nämlich sowohl bei welchem Druck Graphen beschädigt wird, da die Kontaktfläche besser bekannt ist und auch, ob der Einsatz von Graphen als monoatomare Schmierlage somit denkbar wäre.

Die optischen Eigenschaften von Graphen auf Kupfer erscheinen spannend, da die elektronische Entkopplung vom Substrat mit der Graphenkristallgröße zusammenhängt [54]. Wenn sich ein Zusammenhang zwischen optischer Güte und Graphenqualität findet, wäre ein schnelles, automatisierbares Kriterium zur Identifikation von elektronisch hochwertigen Graphenkristallen gefunden, was für zukünftige industrielle Anwendungen von Interesse wäre. Für weitere Untersuchungen in dieser Richtung erscheint es vielversprechend, sauberere graphenisierte Proben herzustellen und anschließend die optischen Eigenschaften mit der Kristallstruktur und Graphenqualität in Relation zu stellen.

4 Formrelaxation von kratzresistentem Kunststoff

4.1 Motivation

Kunststoff hat sich als Werkstoff in den letzten Jahrzehnten aufgrund seiner leichten Handhabung in der Produktion bei zugleich geringen Kosten durchgesetzt. Epoxide sind wegen ihrer guten adhäsiven Eigenschaften als Monomer insbesondere als Verbindungsstoff und Beschichtungsmaterial weit verbreitet. Als Matrixmaterial in Kompositen, wie z.B. in glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) sind Epoxidharze praktisch überall anzutreffen. Die durch starke kovalente Vernetzung erreichte hohe Festigkeit und das geringe Kriechen machen Epoxide zu einem beliebten Kunststoff für strukturgebende, mechanisch belastbare Baugruppen. Zusammen mit der hohen Härte sind Epoxide als transparente, amorphe Kunststoffe außerdem ideale Kandidaten für kratzfeste Beschichtungen. Wie andere Materialien mit großer Härte neigen auch Epoxide zur Sprödbrechigkeit und zeigen einen nur schwachen Widerstand gegen Rissbildung und -wachstum. Um die Belastbarkeit und Bruchzähigkeit [64], [65], [66] sowie die Verschleißfestigkeit [67] von Epoxiden zu verbessern, werden anorganische, nanoskalige Siliziumoxid-Partikel in die Matrix eingebunden [68]. Wie die Partikel lokal wirken, ist jedoch noch nicht vollständig verstanden. Durch Fluoreszenzmessung, konnte gezeigt werden, dass Polymere in der unmittelbaren Umgebung von Nanopartikeln eine niedrigere Glasübergangstemperatur haben - genau wie besonders dünne Polymerfilme [69], [70]. Diese Depression der Glasübergangstemperatur bei Beimischung von Nanopartikeln kann ebenfalls in makroskopischen Werkstücken nachgewiesen werden, bei Epoxiden jedoch erst bei hohen Konzentrationen [71]. Mittlerweile wurden molekulardynamische Simulationen zu den lokalen Eigenschaften von vernetzten Nanokompositen durchgeführt [72], [73], die lokale Änderungen der Polymerkonfiguration an den Grenzflächen der Nanopartikel für die Änderung der Materialeigenschaften verantwortlich machen.

In der Industrie ist die Materialkomposition aus Epoxid und Nanopartikeln fest etabliert, da die Nanopartikel die Härte des Kunststoffs erhöhen und außerdem zeitabhängige Eigenschaftsveränderungen (z.B. Altern) verringern. Dr. Harald Tlatlik führte erste Untersuchungen zur Kratzresistenz solcher Kunststoffe am INM durch, um die Mechanismen in Abhängigkeit der Nanopartikelkonzentration zu beschreiben. Kratzresistenz kann zum einen durch hohen Widerstand gegen plastische oder abrasive Deformation oder durch Selbstheilungsmechanismen erreicht werden. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag insbesondere auf möglichen intrinsischen

Selbsteilungsmechanismen, z.B. getrieben durch Oberflächenspannung oder zeitlich verzögertes, elastisches Verhalten des Kunststoffes. Die Untersuchungen bestanden vor allem aus Kratzexperimenten, die sowohl auf übliche Weise mit Hilfe eines Micro Scratch Tester von CSM, als auch mit Hilfe unkonventioneller Methoden wie zeitaufgelöster Polarisationsmikroskopie und Profilometrie ausgewertet wurden. Die Oberflächenspannung hängt vor allem von der Krümmung der Oberfläche sowie der freien Helmholtz-Energie der Oberfläche¹ ab [74] und ist bei großen Festkörpern daher im Regelfall vernachlässigbar. Das viskoelastische Verhalten ist allein von den Volumeneigenschaften des Kunststoffes abhängig. Ein wichtiger Teil der Versuche war, die Zeitabhängigkeit der Verformungsrückbildung unmittelbar nach einem Kratzer zu messen. Zu diesem Zweck wurde die Probe direkt nach dem Kratzen binnen fünf Minuten in ein Profilometer transferiert, doch, wie sich später herausstellte, war die Oberfläche der Probe zu diesem Zeitpunkt längst relaxiert.

Um die Transferzeit zu verringern wurde in dieser Arbeit der MuScaT auf diese Aufgabe angepasst, sodass er sowohl ein Kratzexperiment mit hohen Kräften durchführen kann, als auch binnen kürzester Zeit die Formrelaxation der deformierten Oberfläche profilometrisch beobachten kann. Es wurden sowohl spezielle Messroutinen als auch passende Hardware entwickelt, die im folgenden Unterkapitel beschrieben werden.

Anfangs wurde versucht, analog zum Micro Scratch Tester nach dem letzten Stand der Technik zu kratzen, sodass die Methode etabliert und die zugehörige Auswertung implementiert wurde [75], [76]. Im Laufe der Experimente stellte sich heraus, dass ein einfaches Indentationsexperiment zur Deformation der Oberfläche zur Beobachtung der Viskoelastizität der Probe vollkommen ausreichend ist und die Transferzeit weiter herabsetzt. Ähnliche Experimente wurden außerdem schon erfolgreich durchgeführt [77], [78].

Im Folgenden werden die Grundlagen zur linearen Viskoelastizität, die sämtlichen Auswertungen zu Grunde liegen, umrissen. Anschließend werden die Modifikationen des MuScaT, sowie die angepassten Messroutinen kurz erläutert. Daraufhin werden die Ergebnisse vorgestellt und verschiedene Auswertungsansätze vorgestellt. Abschließend werden die gefundenen Werte diskutiert und Vorschläge für weitere Verbesserungen der Methoden gegeben. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt insbesondere auf der Methodenentwicklung.

4.2 Lineare, viskoelastische Materialien

Über Viskoelastizität gibt es eine Fülle von wissenschaftlichen Publikationen und Lehrbücher, von denen sich die meisten in der Interpretation der verwendeten Ansätze und Lösungen unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit ist es nicht möglich, sämtliche Ansätze und relevanten Arbeiten vollständig zu beschreiben oder aufzulisten sowie die unterschiedlichen Interpretationen zu vergleichen. Daher werden hier nur die

¹Die Energie pro Fläche, die notwendig ist, um die chemischen Bindungen eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit aufzubrechen, um eine neue Oberfläche zu erzeugen.

Grundlagen der beiden populärsten Modelle umrissen und die später notwendigen Formeln erarbeitet.

Bei Raumtemperatur zeigen fast alle Materialien außer Keramiken und Metallen eine zeitliche Abhängigkeit des Verhältnisses von Spannung und Dehnung. Der zeitliche Verlauf wird von sowohl den Änderungsraten wie auch von vorhergegangenen Beanspruchungen bestimmt. Um nicht nur das elastisch-plastische Verhalten von Materialien messen zu können, sondern auch das zeitabhängige Verhalten, müssen die in Kapitel 1.2 besprochenen Ansätze erweitert werden. Die hier untersuchten Kunststoffe zeigen ein viskoses Verhalten, was sich z.B. in der Formrelaxation der Schadstellen über die Zeit ausdrückt. Damit diese Abhängigkeit von Spannung und Dehnung wie bei der reinen Elastizität als linear beschrieben werden kann, muss die Dehnung ausreichend klein sein. Wird Linearität vorausgesetzt, gilt das Superpositionsprinzip.

Um das viskoelastische Verhalten eines Körpers zu beschreiben, gibt es zwei Ansätze. Der eine Ansatz betrachtet ein mechanisches Ersatzschaltbild, bestehend aus meist linearen Federn und Dämpfern, welche die Elastizität und Viskosität des untersuchten Materials beschreiben sollen. Diese Modellkörper führen zu diskreten Relaxationszeiten und sind analog zu elektrischen Ersatzschaltbildern zu verstehen. Der andere Ansatz drückt das Materialverhalten durch spektrale Antwortfunktionen aus, die beschreiben, wie sich das Material bei spontanen Änderungen der Spannung oder Verformung verhalten. Beide Ansätze können im linearen Regime ineinander überführt werden. Sie werden im Folgenden kurz beschrieben. Außerdem wird erklärt, wie die Modellkörper mit der spektralen Darstellung verknüpft sind.

4.2.1 Mechanische Ersatzschaltbilder

Um das zeitliche Verhalten der Deformation ϵ eines viskoelastischen Materials unter einer Spannung σ zu beschreiben, werden Kombinationen von Federn mit dem Elastizitätsmodul E und Dämpfern mit der Dämpfungskonstante η herangezogen, die jeweils linear arbeiten:

$$\begin{array}{ll} \sigma = E\epsilon & \text{Feder} \\ \sigma = \eta\dot{\epsilon} & \text{Dämpfer} \end{array}$$

Die Grundidee ist, dass mit Hilfe des Superpositionsprinzips die einzelnen Prozesse, die im Material ablaufen, auf diese Modellkörper abbildet werden. Zu diesem Zweck müssen die einzelnen Elemente zu einem Modellkörper kombiniert werden, indem sie in Reihe oder parallel geschaltet werden. Für eine Reihenschaltung gilt, dass die Spannung in jedem Glied gleich ist und die Verformung die Summe der Einzelverformungen ist, bei einer Parallelschaltung gilt, dass die Verformung in jedem Glied

gleich ist und sich die Einzelspannungen zur Gesamtspannung summieren.

$$\begin{array}{llll} \sigma_{ges} = \sigma_i & \wedge & \epsilon_{ges} = \sum_i \epsilon_i & \text{Reihe} \\ \sigma_{ges} = \sum_i \sigma_i & \wedge & \epsilon_{ges} = \epsilon_i & \text{parallel} \end{array}$$

Mit diesen einfachen Grundgleichungen können die Differentialgleichungen für beliebige Netzwerke aufgestellt werden. Die beiden einfachsten viskoelastischen Körper sind in Abbildung 4.1 gezeigt und bestehen aus jeweils einer Feder und einem Dämpfer; parallel angeordnet wird von einem Kelvin-Voigt Körper, in Reihe von einem Maxwell Körper gesprochen. Der wichtige, prinzipielle Unterschied zwischen den Anordnungen ist, dass der Maxwell Körper unter Last immer fließt, also eine Newton'sche Flüssigkeit beschreibt, während der Kelvin-Voigt Körper einem Grenzwert $\sigma(t)|_{t \rightarrow \infty} = E\epsilon$ entgegenstrebt.

$$\begin{array}{ll} \sigma = \eta \dot{\epsilon} + E\epsilon & \text{Kelvin-Voigt} \\ \sigma = \eta \dot{\epsilon} - \frac{\eta}{E} \ddot{\sigma} & \text{Maxwell} \end{array}$$

Ein leicht berechenbares Modell für vernetzte Polymere ist die Parallelschaltung eines Maxwell Körpers mit einer weiteren Feder, der sogenannte Standard linear Solid (Standard-linearer Festkörper) [79]. Die ebenfalls populäre Kombination aus einem Maxwell und einem Kelvin-Voigt Körper wird Burger's Modell genannt [78]. Beim Burger's Körper repräsentieren die Indizes KV bzw. M die zugehörigen Kelvin-Voigt bzw. Maxwell Körper Komponenten. Die Differentialgleichungen werden schnell umfangreich:

$$\begin{array}{ll} \sigma = E_0\epsilon + \eta_1 \left(1 + \frac{E_0}{E_1}\right) \dot{\epsilon} - \frac{\eta_1}{E_1} \ddot{\sigma} & \text{SLS, Vgl. Abb. 4.1} \\ \sigma = E_{KV}\epsilon + \eta_M \left(1 + \frac{E_{KV}}{E_M} + \frac{\eta_{KV}}{\eta_M}\right) \dot{\epsilon} + \frac{\eta_M \eta_{KV}}{E_M} \ddot{\epsilon} - \frac{\eta_M}{E_M} \ddot{\sigma} & \text{Burger's Modell} \end{array}$$

Für ein realistisches Modell des untersuchten Materials ist es in der Regel notwendig, mehrere Relaxationszeiten zu berücksichtigen. Dies kann erreicht werden, indem dem SLS weitere Maxwell Körper parallel hinzugefügt werden, wie es in Abbildung 4.1 angedeutet ist. Erweitert man das Modell um unendlich viele Maxwell Körper, wird vom verallgemeinerten Kelvin-Voigt Körper oder auch Wiechert Modell gesprochen. Die allgemeine Lösung für ein Wiechert Modell ist eine sog. Prony Serie mit der Form:

$$E(t) = E_0 + \sum_{i=1}^j E_i \exp(-t/\tau_i) \quad \tau_i = \frac{\eta_i}{E_i} \quad (4.1)$$

Mit $j = 1$ ergibt sich der SLS [80], für $j \rightarrow \infty$ ergibt sich der Übergang von einem diskreten Linienspektrum zu einem kontinuierlichen Spektrum, von dem der im nächsten Unterkapitel beschriebene Ansatz ausgeht. Obgleich es eine große Menge an

Veröffentlichungen zu viskoelastischem Verhalten gibt, wird der lineare Ansatz meist vorgezogen. Ein Grund dafür ist, dass sich die linearen Differentialgleichungen elegant durch eine Laplacetransformation in eine algebraische Gleichung umwandeln lassen, das System wird auf das sogenannte assoziierte elastische Problem reduziert². Die assoziierten Funktionen im Laplaceraum werden mit einem Querbalken gekennzeichnet, als Transformationsvariable wird p gewählt $\mathcal{L}(f(t))|_p = \bar{f}(p)$:

$$\bar{\sigma}(p) = \mathcal{E}\bar{\epsilon}(p)$$

In \mathcal{E} sind nach der Transformation sämtliche Körperelemente zusammengefasst. Für das SLS ergibt sich z.B:

$$\mathcal{E} = E_0 + \frac{E_1 p}{p + E_1/\eta_1}$$

Selten werden nichtlineare Ansätze, die Elastizität jenseits des Hook'schen Verhaltens oder Viskosität jenseits des Newton'schen Fließens behandeln, verwendet. Ein Anwendungsbeispiel nichtlinearer Ansätze, bei dem Verhalten einer Leber unter Verformung beschrieben wird, findet sich in [82].

4.2.2 Spektrale Darstellung

Nun soll der Ansatz der spektralen Darstellung [83] erläutert werden, sowie der Zusammenhang mit den zuvor besprochenen Modellkörpern erläutert werden. Eine ausführlichere Darstellung der Elastizität, auf der das Folgende aufbaut, findet sich zum Beispiel [84]. Die Indizes an Variablen bezeichnen Elemente der Tensoren, die Indizes gehen von eins bis drei und stehen für die Achsen des zugrundeliegenden kartesischen Koordinatensystems, es wird die Einstein'sche Summenkonvention verwendet und δ_{ij} ist das Kroneker-Delta.

Eine Verformung ϵ_{ij} kann in eine Volumenänderung ϵ_{kk} und eine Formänderung e_{ij} zerlegt werden, analog kann eine Spannung σ_{ij} in einen Druck σ_{kk} und einen scherungsartigen³ Anteil s_{ij} zerlegt werden. Diese Aufspaltung entspricht der Aufteilung des Tensors in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil. Der antisymmetrischen Anteil wird auch reduzierte Spannung bzw. Verformung genannt.

$$\begin{aligned} e_{ij} &= \epsilon_{ij} - 1/3 \epsilon_{kk} \delta_{ij} \\ s_{ij} &= \sigma_{ij} - 1/3 \sigma_{kk} \delta_{ij} \end{aligned}$$

Die Gesetze für isotrope Elastizität lassen sich damit schreiben als:

$$s_{ij} = 2G e_{ij} \quad \wedge \quad \sigma_{kk} = 3K \epsilon_{kk} \quad (4.2)$$

²Eine gut lesbare Einführung ist „Polymermechanik“ von Schwarzl [81] und auch die Vorlesung „Engineering Viscoelasticity“ von David Royance (2001) <http://web.mit.edu/course/3/3.11/www/modules/visco.pdf> (gefunden am 15.03.2013)

³Scherungsartig soll heißen, dass dieser Tensor zweiter Stufe in seinen Symmetrieeigenschaften und der Einheit dem des Schermoduls entspricht.

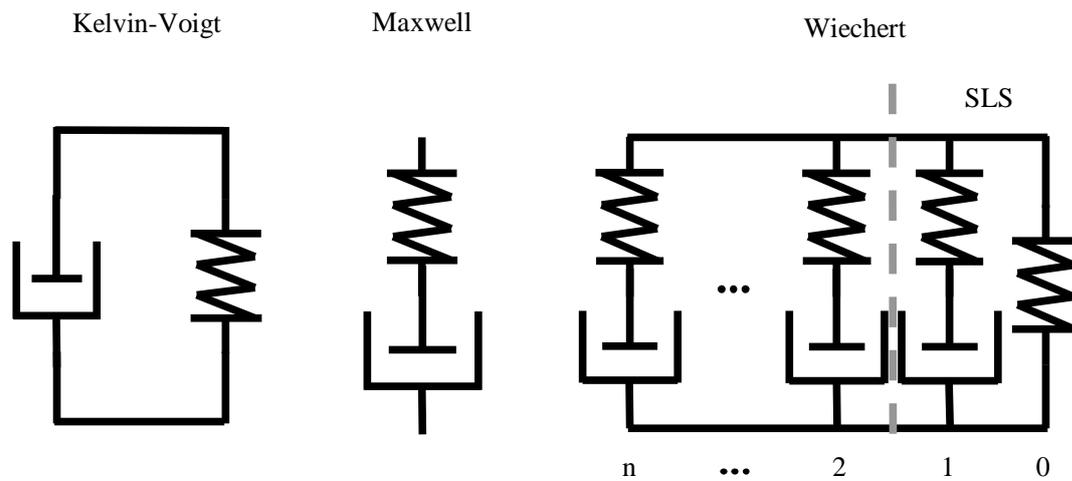


Abbildung 4.1: Typische lineare Ersatzschaltbilder für viskoelastische Materialien. Der uniaxiale Spannungszustand liegt hier schematisch von oben und unten an, die Verformung passiert ebenfalls entlang dieser Achse. Links ist ein Kelvin-Voigt Körper dargestellt, in der Mitte der Maxwell Körper und rechts der generalisierte Kelvin-Voigt Körper. Die gestrichelte graue Linie zeigt auf der rechten Seite den Standard-linearen Körper an und links die Erweiterung zum generalisierten Kelvin-Voigt Körper, die Nummerierung ist analog zu Gleichung 4.1.

Dabei sind G der Schermodul und K der Kompressionsmodul. Ihre Relation mit dem Elastizitätsmodul E und der Poissonzahl ν sind:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad \wedge \quad K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$$

Um die viskoelastische Antwort des Materials zu beschreiben, müssen prinzipiell zeitabhängige Schermodule, Kompressionsmodule und Poissonzahlen angenommen werden [85]. Die **Relaxationsfunktion** $G(t)$ bzw. die **Kriechnachgiebigkeit** $J(t)$ ist als die Antwort des Systems auf eine instantane Änderung des Verformungs- bzw. Spannungszustandes definiert. Die Poissonzahl wird üblicherweise als nicht zeitabhängig angenommen, was insbesondere für Polymere hinreichend ist [16]. Damit ergibt sich analog zu Gleichung 4.2 die folgenden Ausdrücke für die Viskoelastizität:

$$\begin{aligned} s_{ij}(t) &= \int_0^t G_{ijkl}(t - \tau) \frac{de_{kl}(\tau)}{d\tau} d\tau \\ e_{ij}(t) &= \int_0^t J_{ijkl}(t - \tau) \frac{ds_{kl}(\tau)}{d\tau} d\tau \end{aligned} \quad (4.3)$$

In Hinblick auf die im Experimenterteil beschriebenen Indentationsexperimente soll schon hier darauf hingewiesen werden, dass diese Ausdrücke nur für den Belastungs- und Halteteil verwendet werden können, nicht jedoch für den Entlastungsteil [83]. Der Grund dafür sind die Randbedingungen während der Indentation, die Ausdrücke 4.3 gelten nur für eine monoton zunehmende Kontaktfläche. Der Zusammenhang zwischen Relaxationsfunktion und Kriechnachgiebigkeit ist gegeben durch [81], [86]:

$$\int_0^t G(t - \tau)J(\tau)d\tau = \int_0^t J(t - \tau)G(\tau)d\tau = t \quad \text{für } 0 \leq t < \infty \quad (4.4)$$

$$\Leftrightarrow \bar{G}(p)\bar{J}(p) = 1/p^2 \quad \text{laplacetransformiert nach } p \quad (4.5)$$

Da die spektrale Darstellung der Viskoelastizität mit Faltungsintegralen erfolgt, ist die in Gleichung 4.5 gezeigte Transformation in den Laplaceraum nützlich, sie wird später wieder aufgegriffen werden. Es wird der Einfachheit (und Lesbarkeit) halber im Regelfall ab sofort angenommen, dass das Material inkompressibel ist, also $\epsilon_{kk} = 0$ gilt (und damit $\epsilon_{ij} = e_{ij}$). Analog wird gemäß Gleichung 4.2 der Einfluss des uniaxialen Drucks ebenfalls vernachlässigt, sodass weiterhin $\sigma_{kk} = 0$ gilt. In der Konsequenz können die Indizes weggelassen werden und statt s und e wieder σ und ϵ geschrieben werden. Auf letzteres wird jedoch verzichtet, um an die Tatsache zu erinnern, dass es sich um reine Formänderung handelt. Da die Gleichungen aus 4.3 zueinander selbstähnlich sind, wird im Folgenden nur eine stellvertretend für die

andere behandelt. Sie erfüllen die folgenden Identitäten [86]:

$$\begin{aligned} s(t) &= \int_0^t G(t-\tau) \frac{de(\tau)}{d\tau} d\tau &= - \int_0^t G(\tau) \frac{de(t-\tau)}{d\tau} d\tau \\ &= G_0 e(t) - \int_0^t \frac{dG(t-\tau)}{d\tau} e(t-\tau) d\tau &= G_0 e(t) + \int_0^t \frac{dG(\tau)}{d\tau} e(t-\tau) d\tau \end{aligned}$$

Dabei ist $G_0 = G(t=0)$ der Wert bei zu Beginn einer instantanen Spannungsänderung und damit experimentell nicht realisierbar. Das Integral ist nur lösbar, wenn eine explizite Form für G bzw. J angenommen wird. Unter Ausnutzung der Darstellung eines Faltungsintegrals im Laplaceraum, das auch schon für Gleichung 4.5 verwendet wurde $\mathcal{L}\left(\int_0^t f(t-\tau)g(\tau)d\tau\right)(p) = \bar{f}(p)\bar{g}(p)$, ergibt sich aus Gleichung 4.3:

$$\bar{s}(p) = \bar{G}(p)\mathcal{L}\left(\frac{de(t)}{dt}\right)(p) \quad (4.6)$$

Wenn explizite, laplacetransformierbare Funktionen für s und e vorliegen, kann $G(p)$ daraus bestimmt werden. Diese Tatsache wird später Anwendung finden.

4.3 Materialien

4.3.1 Materialsynthese

Als Material wurde von der Arbeitsgruppe Nanomere im INM gemäß der Formulierung aus [87] verschiedene Mischungen an Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) und Tetraethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA) hergestellt. Aus dem MPTS werden in einem Sol-Gel Prozess Nanopartikel synthetisiert, während das TEGDMA in einem späteren Prozessschritt als Netzwerkbildner zwischen diesen fungiert. Die Vernetzung der Proben wird thermisch und mittels UV-Licht induziert. Durch eine unterschiedliche Gewichtung im Molverhältniss beider Edukte erhält man Kompositmaterialien mit unterschiedlichen Nanopartikelkonzentrationen.

Hier nicht besprochene Voruntersuchungen zeigten eine nicht homogene Aushärtung an den Oberflächen des Materials, daher wurden die Proben vor den Messungen metallographisch geschliffen und poliert, sodass im homogenen Bereich der Probe gemessen wird. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse vorbereitender Standardmaterialcharakterisierungen zusammengefasst, wobei einige makroskopische Materialparameter (Speicher-, Verlustmodul, Glasübergangstemperatur) und die Homogenität der Verteilung der Nanopartikel in Proben festgestellt werden sollen. Anschließend wird eine Messung von Dr. Tlatlik vorgestellt, deren Ergebnisse später für die Auswertung der mit Hilfe des MuScaT durchgeführten Versuche nötig sind.

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Kunststoffformulierungen. Speicher- und Verlustmodul ergeben sich aus einer DMTA Messung bei Raumtemperatur.

Probenname	Nanopartikelgehalt	Speichermodul [MPa]	Verlustmodul [MPa]
Mesa0_2	0 %	1497	79
Mesa3	3 %	1663	86
Mesa10	10 %	1876	79
Mesa15	15 %	1086	48

4.3.2 Materialcharakterisierung

Dynamisch-mechanische thermische Analyse (DMTA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Materialcharakterisierung der Proben wurden DMTA Messungen durchgeführt. Dabei wurden die Proben von 20°C bis 160°C mit einer Rate von 0,1 K/min erhitzt. Gleichzeitig wurde die beidseitig geklemmte Probe oszillatorisch mit einer Amplitude von 5 µm und einer Frequenz von 10 Hz einseitig ausgelenkt. Aus dem Vergleich der Anregungsoszillation mit der auf die feste Klemme übertragene Auslenkung können eine Phasenverschiebung und Kraftamplitude bestimmt werden. Aus diesen wurden Speicher- und Verlustmodul des Testkörpers bestimmt, die für Raumtemperatur in Tabelle 4.1 aufgeführt sind. Da die Proben im Gerät früher oder später spröde rissen, sind keine Aussagen über die Glasübergangstemperatur möglich.

Auch mit Hilfe einer DSC Messung konnten nicht für alle Proben Glasübergangstemperaturen festgestellt werden, insbesondere Mesa0_2 zeigte ein nicht reproduzierbares Verhalten.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung

Die Proben wurden mit einem Ultra-Mikrotom (Reichert-Jung Ultracut, Leica) in 50 nm dünne Schichten geschnitten. Die Proben schienen dabei zum Sprödebruch zu neigen. Auf den TEM Bildern in Abbildung 4.2 ist dies daran erkennbar, dass die Schnitte nicht glatt, sondern schuppenartig übereinander verworfen sind. Die Aufnahmen wurden mit einem mit einer Feldemissionskathode bestückten TEM (CM200 (Philips)), bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV angefertigt, alle gezeigten Bilder haben die selbe Belichtungszeit. Je dunkler die Farbe lokal ist, desto höher ist die projizierte Elektronendichte. Die Nanopartikel sind daher als dunklere Punkte erkennbar, da sie aus Siliziumoxid bestehen und weniger elektronentransparent als die auf Kohlenstoff basierende Matrix sind. In den TEM Bildern in Abbildung 4.2 erkennt man deutlich die zunehmende Dichte an Nanopartikeln. Sie sind örtlich homogen verteilt und es kommt nicht zur Agglomeration. Die Nanopartikel haben Durchmesser von etwa 5 bis 25 nm und sind näherungsweise rund.

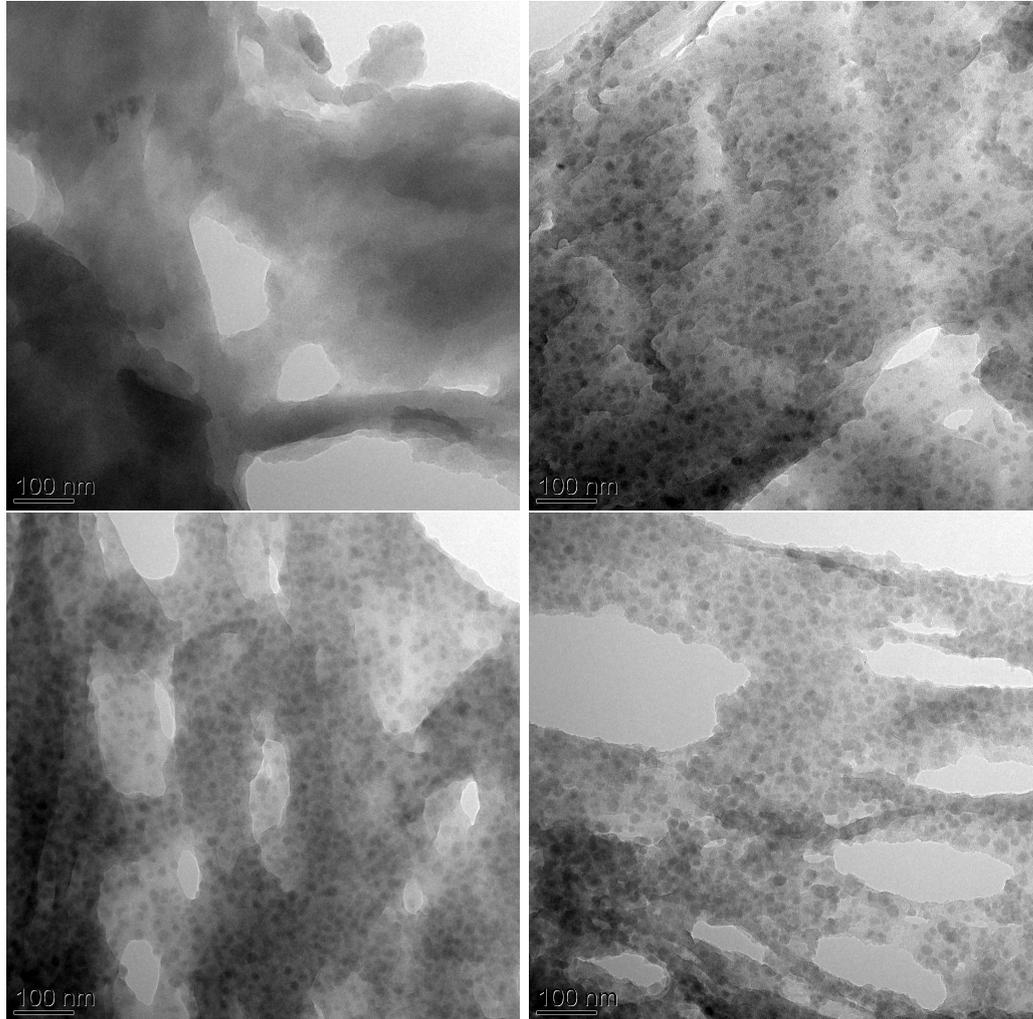


Abbildung 4.2: TEM Aufnahmen von Dünnschnitten der Kunststoffe. Oben links ist Mesa0_2, oben rechts Mesa3, unten links Mesa10 und unten rechts Mesa15 dargestellt. Die homogen verteilten Nanopartikel (dunkle Punkte), deren Dichte wie erwartet mit dem MPTS Gehalt ansteigt, sind gut erkennbar. Es können keine Agglomerate von Nanopartikeln beobachtet werden.

Beobachtung der Spannungsrelaxation mittels Polarisationsmikroskopie

Die inneren Spannungszustände im Polymer wurden von Dr. Tlatlik mit Hilfe des Polscopes (Hinds Instruments, USA) vermessen. Das Polscope [88] [89] vermisst den optischen Wegunterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl in einem doppelbrechenden Medium. Die relative Phasenverschiebung δ ergibt sich bei der Lichtwellenlänge $\lambda=546$ nm bei einer Probendicke D bei einem Spannungsunterschied von $\Delta\sigma$:

$$\delta = \frac{R}{\lambda} = \frac{C}{\lambda} \Delta\sigma D \Leftrightarrow \Delta\sigma = \frac{R}{CD} \quad (4.7)$$

Genaugenommen wird mit D allerdings der spannungsoptisch aktive Bereich bezeichnet, bei einem Kratzer ist z.B. nicht die ganze Probe aktiv, sondern nur die tatsächlich unter Spannung stehende direkte Umgebung des Kratzers. Der Faktor C ist der spannungsoptische Koeffizient und ist definiert über die lineare Beziehung $\Delta n = C\Delta\sigma$. Da die Kunststoffe im entspannten Zustand nicht doppelbrechend sind, ist der resultierende optische Gangunterschied R größtenteils auf die inneren Spannungszustände zurückzuführen. Nebensächlich trägt außerdem die sogenannte Formdoppelbrechung zur Retardanzdifferenz bei, sie beschreibt den Gangunterschied, der durch lokal unterschiedliche Dicken d der Probe erzeugt wird. Dies ist im Rahmen dieser Messungen als Artefakt zu sehen, das nicht korrigiert werden kann. Aufgrund der geringen Eindringtiefe ist dies allerdings vernachlässigbar.

Um einen Spannungszustand zu erzeugen, wurde der Kunststoff mit Hilfe eines Rockwell-Indenters (Spitzenradius $200 \mu\text{m}$) bestückten Microstratchers definiert verformt. Aus den resultierenden Polscope Messserien konnte die örtliche Entwicklung der Retardanz über die Zeit ausgewertet werden. Diese Experimente wurden an den Proben Mesa0_2, Mesa10 und Mesa15 durchgeführt und, wie im Folgenden erläutert, nach der maximalen Retardanzdifferenz H ausgewertet. Zeitlich lagen zwischen dem Kratzen und der Polscopemessung, örtlich und methodisch bedingt, etwa fünf bis zehn Minuten. Um den Verlauf des inneren Spannungsabbaus zu messen, wurden aus jeder Messung des Poscopes wie in Abbildung 4.3 links gezeigt, senkrecht zum Kratzer entlang einer Linie die Grauwerte extrahiert. Sie spiegeln die Retardanz und somit die Spannung im Material wider. Unten links ist ein solches Linienprofil dargestellt, aus dem die maximale Retardanzdifferenz wie eingezeichnet bestimmt wurde. Der zeitliche Verlauf der Retardanzdifferenzen H können mit guter Näherung doppelt exponentiell gefittet werden, wie in 4.3 rechts gezeigt ist.

$$H(t) = H_0 + H_1 \exp(-t/\tau_1) + H_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (4.8)$$

Die charakteristischen Zeiten τ_1 und τ_2 sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst, wie auch die Vorfaktoren des Fits.

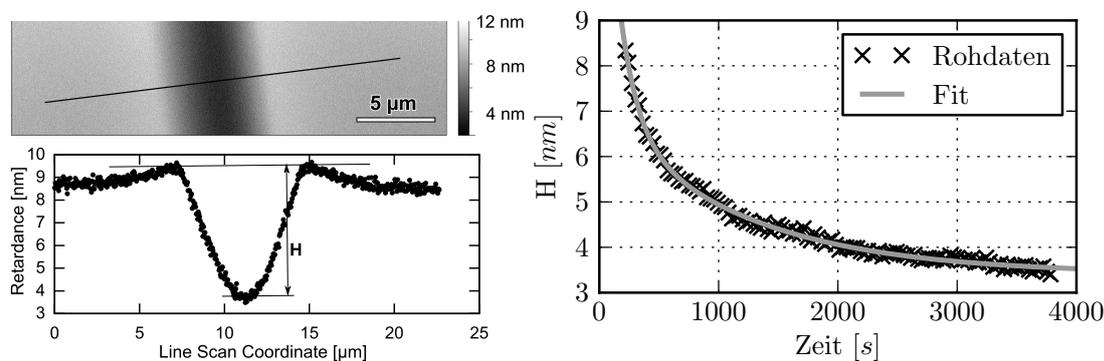


Abbildung 4.3: Beispielhafte Auswertung einer Polscope Messung. Links oben ist ein typisches Retardanzbild aus dem Polscope von einem Kunststoff mit Kratzer gezeigt. Entlang der eingezeichneten Linie wird das Profil der Retardanzwerte extrahiert, das links unten dargestellt ist. Die extrahierte maximale Differenz H ist rechts über eine komplette Messreihe geplottet und mit einer doppelt exponentiellen Funktion gefittet, siehe auch Tabelle 4.2. Die Bildzusammenstellung auf der linken Seite ist von Dr. Harald Tlatlik.

Tabelle 4.2: Auswertung verschiedener Polscope Messungen gefittet nach Gleichung 4.8. Die zweite Messung von Mesa10 wurde verworfen. Mesa3 wurde nicht mit dem Polscope vermessen. Für Details siehe Text sowie Abbildung 4.3.

Probenname	H_0 [nm]	H_1 [nm]	H_2 [nm]	τ_1 [s]	τ_2 [s]
Mesa0_2	1,17	3,94	1,82	319,5	3304,3
	0,96	4,67	2,39	355,3	4584,9
Mesa10	3,23	4,62	2,78	249,3	2212,4
Mesa15	2,95	3,82	3,22	188,0	1277,6
	3,41	8,83	3,56	148,0	1174,3

4.4 Experimentelle Durchführung

4.4.1 Nanoindentation

Wie später im Detail erklärt wird, wurden im Verlauf dieser Arbeit Mikroindentationsexperimente mit Hilfe des MuScaTs durchgeführt. Um die Qualität dieser Ergebnisse zu verifizieren, wurden weitere Experimente mit einem kommerziellen Nanoindenter durchgeführt. Die Eindrücke wurden mit einem Triboindenter® TI950 (Hysitron, Inc., Minneapolis, USA) durchgeführt. Die verwendete Messvorschrift ist an die Veröffentlichung von Jia *et al.* [78] angelehnt. Diese Messvorschrift hat den Vorteil, dass sowohl die Verformung, als auch die Relaxation der Probe gemessen wird. Um dies zu erreichen wird die Probe kraftgesteuert mit $2000 \mu\text{N}/\text{s}$ indentiert und bei einer Last von $10000 \mu\text{N}$ für fünf Minuten gehalten, sodass das Kriechen des Materials unter konstanter Last beobachtet werden kann. Danach wird die Probe mit der gleichen Rate wie beim Eindringen entlastet, sodass anschließend bei $50 \mu\text{N}$ die Relaxation der Eindrücke für ebenfalls fünf Minuten beobachtet werden kann. Als Indenter wurde eine Kugel mit einem Durchmesser von $150 \mu\text{m}$ verwendet. Jede Probe wurde sechs mal indentiert.

4.4.2 MuScaT Experimente

Die Grundidee des Experimentes ist es, die Formrelaxation der Probe mit der im Polscope gemessenen Spannungsrelaxation zu vergleichen (siehe Kapitel 4.3.2), um das Relaxationsspektrum zu ermitteln. Zudem ermöglicht die Kenntnis des Verformungszustandes die Berechnung der Oberflächenspannung, die eine mögliche treibende Kraft bei der Formrelaxation ist. Um eine möglichst große Vergleichbarkeit mit den Polscope-Experimenten zu erreichen, wurden die Verformungen der Oberfläche mit vergleichbaren Kräften durchgeführt. Wie in Abbildung 4.4 gezeigt, wurde eine spezielle Doppelblattfeder samt Adapter für den MuScaT gefertigt, deren Auslenkung mittels eines FOS detektiert werden kann. Die Feder ist mit einer Aufnahme versehen, die den Rockwell Indenter des Microscratch Testers halten kann, mit dem, wie vorher beschrieben, die Kratzer für die Polscope Versuche ausgeführt wurden.

Die Doppelblattfeder wurde mittels Probemassen kalibriert und hat eine Federkonstante von $12500 \text{ N}/\text{m}$, sodass Normalkräfte von etwa 5 N erreicht werden konnten⁴. Nach der Deformation wurde die Probe möglichst schnell zum Mikrotribometer verfahren, das in diesem Aufbau jedoch nur als Profilometer benutzt wurde. Der Transfer zwischen den beiden Messstationen wurde mit einer Geschwindigkeit von $10 \text{ mm}/\text{s}$ vorgenommen (Sicherheitsabstand: 2 mm), womit sich eine Transferzeit von nur $3,5 \text{ Sekunden}$ ergibt, nachdem die Deformationsvorgang beendet ist.

⁴Bei etwa 6 N wird die maximale Haltekraft des Motorcontrollers erreicht.

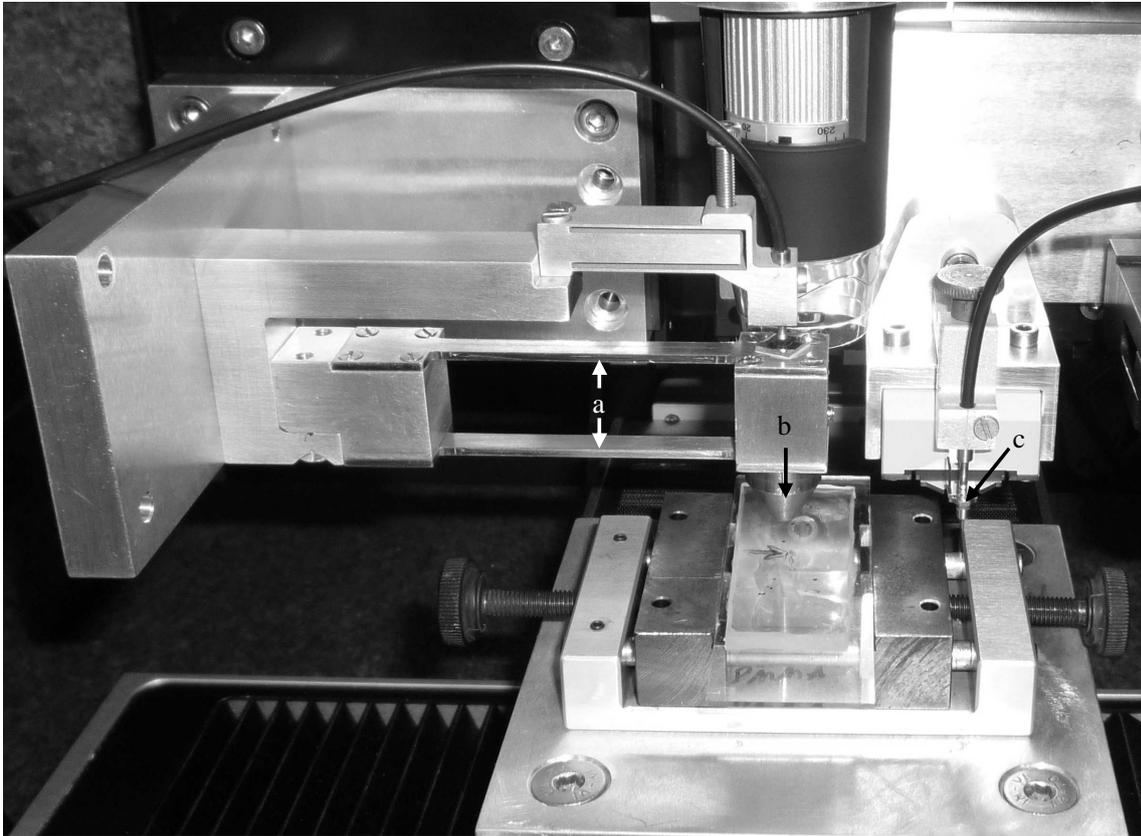


Abbildung 4.4: Mechanische Adaption des MuScaT zum Kratzen und Eindringen von Kunststoff, sowie zur anschließenden profilometrischen Untersuchung. Das linke Mikrotribometer ist durch eine robuste Doppelblattfeder (a) ersetzt worden, deren Auslenkung wiederum mit Hilfe eines FOS ausgelesen werden kann. Mithilfe in dieser Arbeit entwickelter Programme ist es so möglich, nach erfolgter Deformation der Probe binnen weniger Sekunden die Relaxation der Oberflächentopographie zu vermessen. Der Abstand zwischen Mikroindenter (b) und Profilometer (c) ist so gering wie möglich gehalten.

Abbilden der Relaxation mit Hilfe eines Profilometers

Datenerfassung mit dem Profilometer Die verwendete Feder des Mikrotribometers hatte eine normale Federkonstante von 400 N/m und die Verfahrrichtung war parallel zu den Biegebalken der Feder. Dadurch wurde die laterale Auslenkung verhindert, um möglichst positionsgenau zu arbeiten. Als Tastkopf wurde ein Berkovich-Indenter aus Diamant verwendet, der laut Hersteller einen Spitzenradius von 150 nm hat. Die drei Seitenflächen des pyramidalen Tastkopfes haben einen Winkel von $65,3^\circ$ zum Lot durch die Spitze. Das Profil der erzeugten Deformation wurde im Falle eines Kratzexperiments über eine Strecke von 1 mm bzw. bei einer Indentation über $0,5\text{ mm}$ kontinuierlich abgetastet. Um eine möglichst geringe Auflagekraft zu gewährleisten, wurde der Kontaktpunkt an den Enden des Fahrweges des Profilometers bestimmt. Anschließend wurde der tiefere Kontaktpunkt mit weiteren zehn μm Vorschub des z Motors als Kontaktpunkt gewählt. Die Abtastroutine ist von der Bewegung mit einer reziproken linearen Reibungsmessung identisch, die Probe wurde abwechselnd vorwärts und rückwärts unter dem Tastkopf bewegt. Die Bewegung verlief mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s bei Kratzexperimenten bzw. $0,5\text{ mm/s}$ bei Indentationsexperimenten. Über die jeweils 150 Zyklen wurden pro Halbzyklus 1024 Datenpunkte aufgezeichnet.

Auswertung der Profilometerdaten Obwohl die Messung analog zu einer reziproken linearen Reibungsmessung verläuft, ist es unumgänglich, die Auswertungsmethode zur Extraktion der gewünschten Daten anzupassen. Da die Oberflächenrelaxationsmessungen mit den Polscopemessungen verglichen werden sollen, ist es sinnvoll, möglichst analog auszuwerten. Wie in den nicht bearbeiteten Linienscans in Abbildung 4.6 zu sehen ist, ist die gesamte Oberfläche während des Abbildens in Bewegung, und zwar in Richtung des Indenters. Um die residuale Eindringtiefe eines jeden Profilometerzyklus akkurat zu bestimmen, wurden daher die folgenden Schritte unternommen.

Um die Verkippung zwischen Probe und Motorachse auszugleichen, wurde eine Gerade durch die Umkehrpunkte (gemittelt über jeweils 100 Punkte) des letzten Scanzykus bestimmt und von allen Scanzyklen abgezogen („Leveling“). Der letzte Scan wurde gewählt, weil der dort gemessene Zustand am ehesten dem Endzustand der Oberfläche gleichkommt. Alternativ kann auch jeder Zyklus für sich gelevelt werden, was das Rückfließen an der eigentlichen Deformationsstelle besonders gut herausstellt. Allerdings fiel die Entscheidung auf die erste Methode, da die Bewegung der Probe in Richtung Profilometer kein Artefakt ist. Um dies zu belegen, wurde eine analoge Messung auf SiC ausgeführt, das kein viskoses Verhalten zeigt. Nach durchgeführter Deformation konnte bei der abschließenden Profilometermessung kein Kriechen in Richtung Profilometer festgestellt werden. In Abbildung 4.5 sind die beiden Leveling-Methoden am selben Datensatz nebeneinander dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich der Verlauf nur unwesentlich ändert.

Im nächsten Schritt wird die Messung mittels eines Tiefpassfilters mit Hanning-Fenster entrauscht, um eine periodische Schwingung unbekannter Herkunft in den

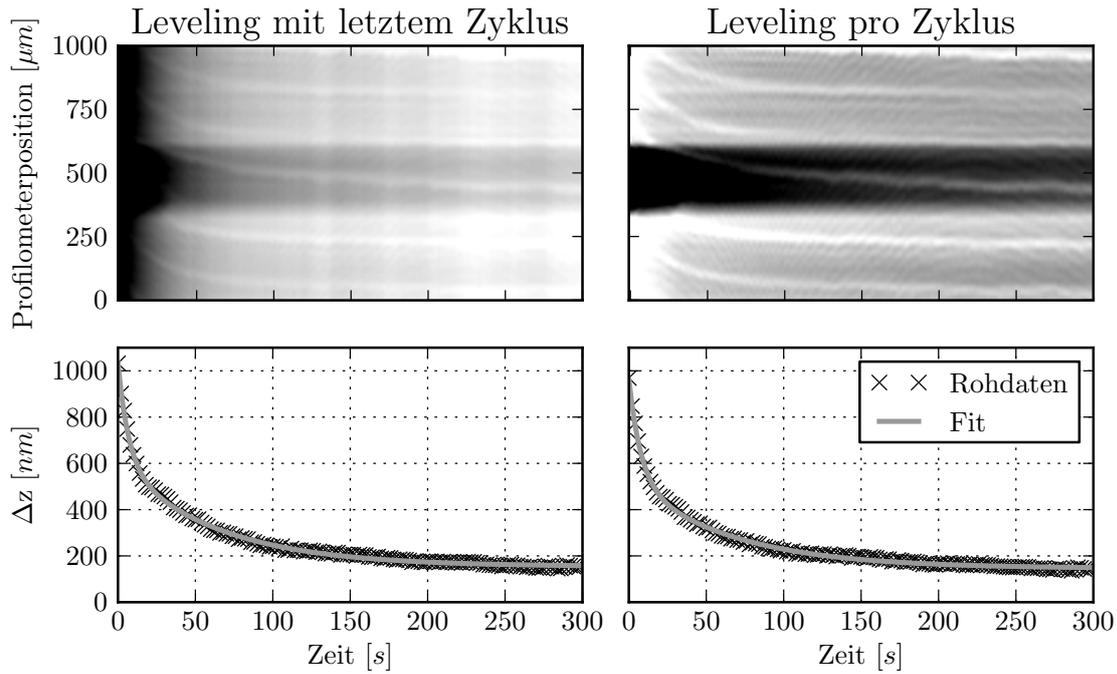


Abbildung 4.5: Vergleich der verschiedenen Leveling-Methoden. Durch die Differenzbildung zwischen Minimum und Oberflächenniveau gibt es praktisch keine Unterschiede in der Auswertung der Halbwertszeiten. Die oberen Bilder zeigen die Topographie als Zeitverlauf, während die unteren Graphen den Verlauf der Tiefe des Eindrucks zeigen. Die Grauwerte im linken oberen Bild liegen zwischen -800 nm und -100 nm, im rechten oberen Bild zwischen -160 nm und 80 nm.

Daten zu unterdrücken. Weil im Leistungsdichtespektrum ein hoher Peak bei 10 % der Nyquistfrequenz gefunden wurde, wurde als Grenzfrequenz für die Fensterfunktion 5 % der Nyquistfrequenz gewählt. Um Gibbs'sche Überschwinger durch die zum Entrauschen notwendige Fouriertransformation an den Enden der Messung zu unterdrücken, wurde der bearbeitete Zyklus künstlich verlängert. Dazu wurde der selbe Zyklus jeweils rückwärts an die beiden Enden angehängt. Nach dem Filtern wurden die Verlängerungen samt Überschwängern verworfen. Nachdem die Daten entlang der Zeitachse bereinigt wurden, wurde die Punktdichte auf 500 verringert und über die Messstrecke äquidistant gewählt. Dadurch wurden überflüssige Daten an den Enden der Messung entfernt, das Verfahren gleicht dem in Kapitel 2.2.2. Um die Tiefe des Eindrucks zu bestimmen, wurde das Mittel aus 50 Punkten am linken Rand als Oberflächenniveau gewählt. Davon wurde das absolute Minimum der Messung abgezogen, was praktisch immer dem tiefsten Punkt der Verformung entsprach. Die gefundenen Profiltiefen können nun analog zu den Polscopemessungen mit Hilfe einer doppeltexponentiellen Fitfunktion (Gleichung 4.8) ausgewertet werden.

Kratzen zur Erzeugung eines Spannungszustands

Durch das einfache Doppelblattdesign ist es nicht möglich, während des Kratzens die Lateralkräfte zu messen, die laterale Steifigkeit liegt deutlich über 100000 N/m . Um die laterale Auslenkung als Artefakt in der Ortsauflösung zu minimieren, wird in Richtung der Balkenachse gekratzt. Zum Kratzen wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von $0,066 \text{ mm/s}$ über eine Strecke 3 mm verfahren. Der aus Diamant gefertigte Rockwell Indenter hat laut Hersteller einen Spitzenradius von $200 \mu\text{m}$ und der konische Grundkörper schließt einen Öffnungswinkel von 120° ein. Analog zum Microscratcher wurde ein Vorabtasten der Oberfläche durchgeführt, wobei mit möglichst geringer Normalkraft der komplette Verfahrensweg topographisch vermessen wird. Um die gleiche Eindringtiefe bei allen Kunststoffen zu gewährleisten, wurden in Vorversuchen Kratzer mit linear steigender Normalkraft durchgeführt, ein sogenannter progressiver Kratzer. Aus den resultierenden Eindringtiefen konnte für jeden Kunststoff eine passende Normalkraft identifiziert werden, mit der anschließend der eigentliche Kratzer ausgeführt wurde. Im Rahmen dieser Vorversuche fiel auf, dass die Proben nicht perfekt planar sind, sie zeigen ein Gefälle von typischerweise $25 \mu\text{m}$ auf einer Strecke von 3 mm. Es stellte sich heraus, dass die Richtung des Gefälles einen starken Einfluss auf die Eindringtiefe hat. Dieser Effekt wird von Breemen *et al.* [75] beschrieben und darauf zurückgeführt, dass bergauf eine größere Verformung vor dem Indenter stattfindet als bergab. Da der MuScaT Messaufbau nicht in der Lage ist, diese Verkippung der Probe auszugleichen, wurde stattdessen sichergestellt, dass die Steigung der Probe beim progressiven und später ausgeführten Kratzen mit konstanter Kraft gleich war.

Die Profile wurden 2 mm nach Beginn des Kratzers aufgenommen, damit Einfahreffekte, die am Anfang auftreten können, ausgeschlossen werden konnten. Da die Kratzer 3 mm lang sind, erhöht sich die Transferzeit zum Profilometer um mehrere Sekunden, in denen der Kratzer fertiggestellt wird. Somit vergingen insgesamt etwa 25 s bis zum ersten Profil.

In diesen Versuchsreihen fanden sich unerwartet geformte Profile (z.B. Abbildung 4.6 unten rechts). Eine mikroskopische Untersuchung der Kratzer zeigte eine halbmondförmige Struktur entlang des Kratzers, die in Abbildung 4.6 oben gezeigt ist. Dabei könnte es sich entweder um Schuppenbildung durch Auffalten von Probenmaterial vor dem Indenter handeln, oder um Risse hinter dem Indenter aufgrund der dort vorhandenen Zugspannungen. Da die Öffnung der Kreisabschnitte in Kratzrichtung zeigen, ist es naheliegend, dass es sich um letztere handelt. Sie entstehen, wenn das Material hinter dem Indenter durch den Kratzvorgang über die Bruchspannung hinaus belastet ist. Mithilfe des AFMs (Abbildung 4.6, links unten) konnten sie zweifelsfrei als Spannungsrisse identifiziert werden, da die Politurkratzer über Rissgrenzen hinaus gehen, was bei Schuppenbildung nicht der Fall wäre. Eine solche AFM Topographieaufnahme über mehrere Spannungsrisse ist ebenfalls in 4.6 gezeigt. Für einen Vergleich mit den Polscope-Experimenten ist es notwendig, dass das Material sich nicht während des Kratzens durch Rissbildung entspannt. Die auf diesem Wege dissipierte Energie steht anderenfalls anders als bei den Polscope Experimenten

nicht mehr für die viskoelastische Regeneration zur Verfügung. Deutlich langsames Kratzen erzeugte ebenfalls die erwähnten Spannungsrisse, wenn auch erst bei höheren Kräften. Allerdings verlängerte dies den Zeitraum zwischen Deformation und Abbildung mit dem Profilometer so sehr, dass die Dynamik des Prozesses nicht mehr aufgelöst werden konnte. Die maximale Normalkraft, bei der bei den Kunststoffen noch keine Spannungsrisse entstehen, hinterließ keine verwertbaren Kratzer, konnten jedoch erfolgreich für die Polscope Messungen verwendet werden.

Indentation zur Erzeugung eines Spannungszustandes

Eine Indentation hat, verglichen mit dem zuvor vorgestellten Kratzexperiment, mehrere Vorteile. Zum einen werden Spannungsrisse vermieden, da die lateral wirkenden Kräfte viel geringer sind. Zum anderen ist ein Eindruck leichter durchzuführen, da keine Rücksicht auf die Topographie der Oberfläche genommen werden muss. Außerdem ist es nach dem Indentationsvorgang schneller möglich, zum Profilometer zu verfahren, sodass sich die Transferzeit auf etwa drei Sekunden verringert. Der große Nachteil ist, dass die Belastung nicht vergleichbar ist. Während beim Kratzer die Relaxation nur von den Rändern ausgeht, passiert dies beim Eindruck mit einem Rockwell-Indenter aufgrund des andersartigen Verformungszustands von allen Seiten gleichmäßig. Somit ist ein direkter Vergleich mit den vorhergegangenen Polscope Messungen nicht möglich. Da jedoch davon ausgegangen wird, dass das Material isotrop ist, kann diese veränderte Symmetrie in der Auswertung berücksichtigt werden. Analog zu den progressiven Kratzern wurden alle Proben mit maximaler Kraft indentiert, um eine etwa gleiche Eindringtiefe in das Material zu gewährleisten. Zuerst wurde vorsichtig ein erster Kontakt mit der Oberfläche hergestellt, dabei wurde darauf geachtet, die Kraft so gering wie möglich zu halten, indem mit μm Schritten angenähert wurde. Anschließend wurde ein Abstand von $50\ \mu\text{m}$ zwischen Indenter und Oberfläche eingestellt, damit in der Kraft-Eindringtiefe-Kurve der Kontaktpunkt gut sichtbar und der Gleichgewichtsabstand ablesbar ist. Der Eindruck setzte sich aus einer linearen Positionsrampe zum Annähern und Entfernen, sowie einer variablen Haltezeit im Kontakt zusammen. Die Verfahrgeschwindigkeit für Be- und Entlastungsteil des Experiments war jeweils $50\ \mu\text{m}/\text{s}$, als Haltezeit im Kontakt wurden 10 und 30 Sekunden gewählt. Der Deutlichkeit halber ist nochmals darauf hinzuweisen, dass anders als bei einem Nanoindenter bzw. AFM, weder die Eindringtiefe, noch die Kraft geregelt ist. Einzig die Position des z Motors, an dem der Messaufbau befestigt ist, ist bekannt. Während des Mikroindentationsexperiments wurden diese Motorposition und die Auslenkung der Feder kontinuierlich gemessen. Bei jedem Eindruck wurden 8000 Datenpunkte über die gesamte Bewegung aufgezeichnet, die sowohl die Motorbewegung als auch die Auslenkung des Cantilevers beinhalten. Da der Motorvorschub für die unterschiedlichen Kunststoffe unterschiedlich gewählt wurden, variierte die Datenerfassungsrate zwischen 196 Hz und 178 Hz bei 30 Sekunden Haltezeit. Je länger der Rockwell Indenter in Kontakt mit dem Kunststoff gehalten wird, um so deutlicher wird der Eindruck.

Um den Eindruck in der gebräuchlichen Weise darzustellen, nämlich Kraft über

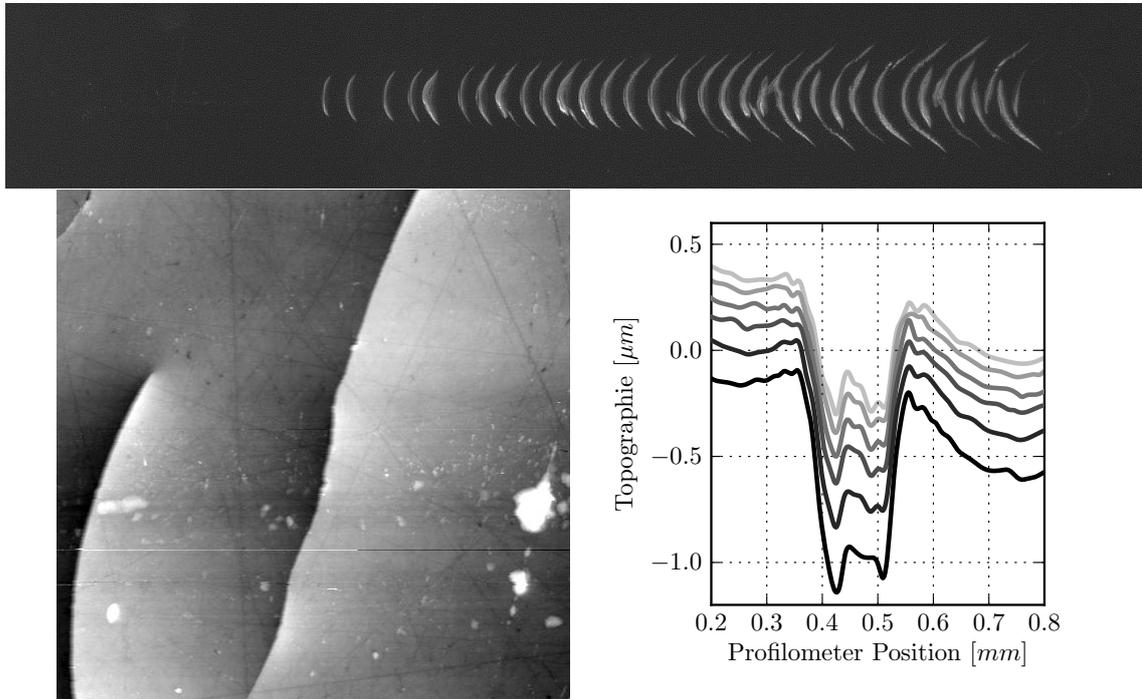


Abbildung 4.6: Spannungsrisse nach einem progressiven Kratzexperiment im optischen Mikroskop (oben) und im AFM (unten links), sowie einige repräsentative Profile, die nach einem Kratzexperiment mit Spannungsrissen gemessen wurden (unten rechts).

Oben: Lichtmikroskopische Aufnahme eines progressiven Kratzers. Die Kratzrichtung geht von links nach rechts. Mit zunehmender Normalkraft nehmen auch die Spannungsrisse in Anzahl und Größe zu. Das Bild hat eine Gesamtbreite von etwa 3,2 mm.

Unten links: Topographie aus einer AFM Tappingaufnahme eines Kratzers mit einer Kantenlänge von 50 μm , die Höhenskala geht über 320 nm. Man sieht, dass die Politurspuren über die Brüche hinausgehen. Die Kratzrichtung geht wie oben, von links nach rechts.

Unten rechts: Ausschnitt aus einem Profil eines Kratzexperiments mit Spannungsrissen, mit jeweils 20 Sekunden Zeitabstand, der dunkelste Graph ist das erste Profil, der Hellste das Letzte. Die Relaxation des Kunststoffes über die Zeit ist sichtbar. In der Mitte des Kratzers ist die Erhebung eines Spannungsrisses sichtbar.

Eindringtiefe, müssen die Daten umgerechnet werden. Zu diesem Zwecke wurde die auf SiC gemessene Kalibrationskurve für die normale Auslenkung zu Beginn des Entlastungsvorgangs gegen den Motorverfahrweg linear gefittet. Die beim Entlasten gemessene Steigung wird als Steifigkeit des Messsystems, auch Maschinensteifigkeit genannt, zur Auswertung der Eindringtiefe herangezogen. In einer Profilometermessung nach der Kalibration zeigte sich eine plastische Deformation des verwendeten SiC Kristalls von 250 nm für die Kalibrationskurve, was im Verhältnis zu den Eindringtiefen, die im Plastik erreicht werden, als Kalibrierfehler vernachlässigbar ist. Die elastische Deformation der Oberfläche wird bei der Kalibration ebenfalls als vernachlässigbar angenommen, was gerechtfertigt ist, da SiC einen Elastizitätsmodul von etwa 450 GPa hat. Die Eindringtiefe berechnet sich aus der Differenz des Verfahrwegs und der gemessenen Auslenkung des Cantilevers. Die Kraft ergibt sich aus der Auslenkung und der Federkonstante.

4.5 Ergebnisse

4.5.1 Relaxation nach Entlastung

Wie im vorigen Kapitel erläutert, wurden ursprünglich Kratzversuche angestrengt, aber aufgrund von im Umfang dieser Arbeit unlösbaren Problemen verworfen und stattdessen Mikroindentationen zur Deformation der Kunststoffoberfläche durchgeführt. Nach erfolgter Verformung wurden die Mikroindents mit dem Profilometer vermessen und anschließend wie in 4.4.2 beschrieben ausgewertet. Die aus den Fits erhaltenen Parameter der Profiltiefen über die Zeit sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es ist offensichtlich, dass der konstante Offset H_0 sowie die Vorfaktoren H_1 und H_2 mit längerer Haltezeit größer werden, da dem Kunststoff mehr Zeit zum Fließen gegeben wird. Ansonsten lässt sich in den Vorfaktoren kein eindeutiger Trend erkennen. Die charakteristische Zeit τ_1 ist immer im Bereich von einer bis zwei Minuten, während τ_2 in allen Messungen im Bereich von 10s liegt. Die Tatsache, dass die charakteristischen Zeiten τ_1 und τ_2 sich bei unterschiedlichen Haltezeiten nicht ändern ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Fitfunktion aus Gleichung 4.8 den beobachteten Relaxationsvorgang ausreichend beschreibt. Zahlreiche Fachbeiträge über Nanoindentation und Viskoelastizität beschäftigen sich mit Möglichkeiten, wie aus der Eindringkurve die viskoelastischen Eigenschaften abgelesen werden können, in dieser Arbeit wurde ein anderer Weg beschritten. Anstatt den Belastungs- und Haltevorgang des Indentationsexperiments auszuwerten und darüber die Kriechnachgiebigkeit zu erhalten, wurden die Polscope Messungen mit den Formrelaxationsmessungen kombiniert. Aus den Polscope-Messungen ist die Relaxation der Spannung (Polscope-Messung, siehe Kapitel 4.3.2) bekannt, während die Formrelaxation aus den Profilometermessungen gewonnen werden konnte. Im Folgenden wird erläutert, wie aus beiden Experimenten zusammen der Verlauf der Relaxationsfunktion und der Kriechnachgiebigkeit gefunden wurde. Aufgrund der Unbekannten bei der Polscope Messung, die im Folgenden nochmals erwähnt werden,

Tabelle 4.3: Auswertung der Fits Nach Gleichung 4.8 verschiedener Profilometer Messungen nach erfolgtem Eindruck mit 30 s bzw. 10 s Haltzeit.

Probenname, Haltezeit	H_0 [nm]	H_1 [nm]	H_2 [nm]	τ_1 [s]	τ_2 [s]
Mesa0_2, 30 s	282,80 297,13	490,60 579,82	856,98 865,81	110,4 67,9	12,6 8,1
Mesa0_2, 10 s	146,94 132,14	332,90 283,64	443,73 478,00	96,0 173,6	10,6 16,4
Mesa3, 30 s	227,11 281,95	658,84 543,77	871,71 952,50	71,8 74,7	8,1 10,3
Mesa3, 10 s	213,15 169,47	410,32 385,68	517,65 517,40	74,5 87,7	7,4 9,3
Mesa10, 30 s	320,52 326,87	584,26 599,06	830,95 647,58	113,8 109,5	14,5 20,0
Mesa10, 10 s	284,84 266,33	545,28 587,27	874,00 814,32	101,7 90,9	12,3 10,3
Mesa15, 30 s	143,56 171,3	398,70 277,79	729,91 719,61	66,4 96,8	7,8 13,7
Mesa15, 10 s	113,85 127,78	166,35 267,99	412,15 344,38	111,6 120,4	13,3 11,6

können keine absoluten Werte angegeben werden. Dies wird erst durch die Kombination mit den Auswertungen der Indentationsexperimente des nächsten Kapitels möglich sein.

Kombination von Spannungsrelaxation und Oberflächenrelaxation

Mit Hilfe von Gleichung 4.6 soll im ersten Schritt das Relaxationsspektrum ermittelt werden. Der zeitliche Verlauf der Spannung und Verformung werden dazu mit Hilfe der verwendeten Fitfunktion 4.8 beschrieben und liegen somit in einer expliziten, stetig differenzierbaren Form vor. Anders als bei der Auswertung einer Nanoindentation müssen in diesem Fall keine Randbedingungen aus dem Experiment beachtet werden. Um die Relaxation des Spannungszustands (linienförmig, Kratzer) mit der Relaxation der Form (punktförmig, Indent) zu vergleichen, muss der geänderten Symmetrie Rechnung getragen werden. Während beim Eindruck die Relaxation von allen Richtungen einsetzen kann, ist beim Kratzer nur ein Rückfluss senkrecht zur Kratzachse möglich (dies entspricht den Indizes kl in Gleichung 4.3). Um diesem Unterschied Rechnung zu tragen, wird die Spannungsrelaxation mit dem Faktor π gewichtet. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die gemessene Retardanz linear abhängig zur eigentlichen Spannung ist - daher wird zusätzlich eine Proportionalitätskonstante eingeführt, die aus Gleichung 4.7 als $1/CD$ identifiziert werden kann. Für C finden sich

in der Literatur keine Werte, da sich jeder Kunststoff, abhängig von Formulierung und Verarbeitung deutlich anders verhält. Mit den Polscope und Profilometermessungen lässt sich mittels Gleichung 4.6 die Relaxationsfunktion finden:

$$\frac{\pi}{CD} \bar{H}_{Polscope}(p) = \bar{G}(p) \mathcal{L} \left(\frac{dH_{Profilometer}(t)}{dt} \right)$$

Zur Lesbarkeit werden die Indizes aus Gleichung 4.8 um s für die Polscope Messungen und e für die Profilometermessungen erweitert und es ergibt sich für $\bar{G}(p)$ mit den verwendeten Fits gemäß Gleichung 4.8 zu:

$$\bar{G}(p) = \frac{\pi}{CD} \left(\frac{H_{s0}}{p} + \frac{H_{s1}}{1/\tau_{s1} + p} + \frac{H_{s2}}{1/\tau_{s2} + p} \right) \left(-\frac{H_{e1}}{1 + \tau_{e1} p} - \frac{H_{e2}}{1 + \tau_{e2} p} \right)^{-1} \quad (4.9)$$

Mit Hilfe einer numerischen inversen Laplacetransformation⁵ lässt sich nun $G(t)$ punktweise berechnen. Weiterhin kann mit diesem Ausdruck mit Hilfe von Gleichung 4.5 die Kriechnachgiebigkeit gefunden und ebenfalls punktweise laplacetransformiert werden. Im Folgenden wird der Vorfaktor der Lesbarkeit halber $\frac{\pi}{CD} = \beta$ gesetzt. Später wird β aus den Mikroindentionsexperimenten bestimmt.

$$\bar{J}(p) = \frac{1}{p^2 \bar{G}(p)} = \beta^{-1} \left(-\frac{H_{e1}}{1 + t_{e1} p} - \frac{H_{e2}}{1 + t_{e2} p} \right) \left(H_{s0} p + \frac{H_{s1} p^2}{1/\tau_{s1} + p} + \frac{H_{s2} p^2}{1/\tau_{s2} + p} \right)^{-1}$$

Allerdings ist zu beachten, dass der numerische Algorithmus nicht um 0 auswerten kann. Anders als $\bar{G}(p)$ hat $\bar{J}(p)$ um 0 eine Singularität, die vom numerischen Algorithmus nicht erfasst werden kann, eine Grenzwertbestimmung ergibt:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \bar{J}(p) = \beta^{-1} \frac{-H_{e1} - H_{e2}}{H_{s0} p} = J_0(p)$$

Für die inverse Laplacetransformation kann die Singularität nun formal gehoben werden:

$$\begin{aligned} J(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \bar{J}(p) dp \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{0^+} \bar{J}(p) dp + \frac{1}{2\pi} \int_{0^+}^\infty \bar{J}(p) dp \\ &= \beta^{-1} \frac{-H_{e1} - H_{e2}}{H_{s0}} + \frac{1}{2\pi} \int_{0^+}^\infty \bar{J}'(p) dp \end{aligned}$$

Damit kann die inverse Laplacetransformation den instantanen, elastischen Anteil einer Deformation mit berücksichtigen (das entspricht im Wiechert Modell der Feder Nr. 0 in Abbildung 4.1). Die Relaxationsfunktion und die daraus folgende Kriechfolgefunktion sind über den Zeitraum von fünf Minuten am Beispiel von Mesa10

⁵unter Ausnutzung von <http://code.activestate.com/recipes/576938/> (gefunden am: 20.03.2013)

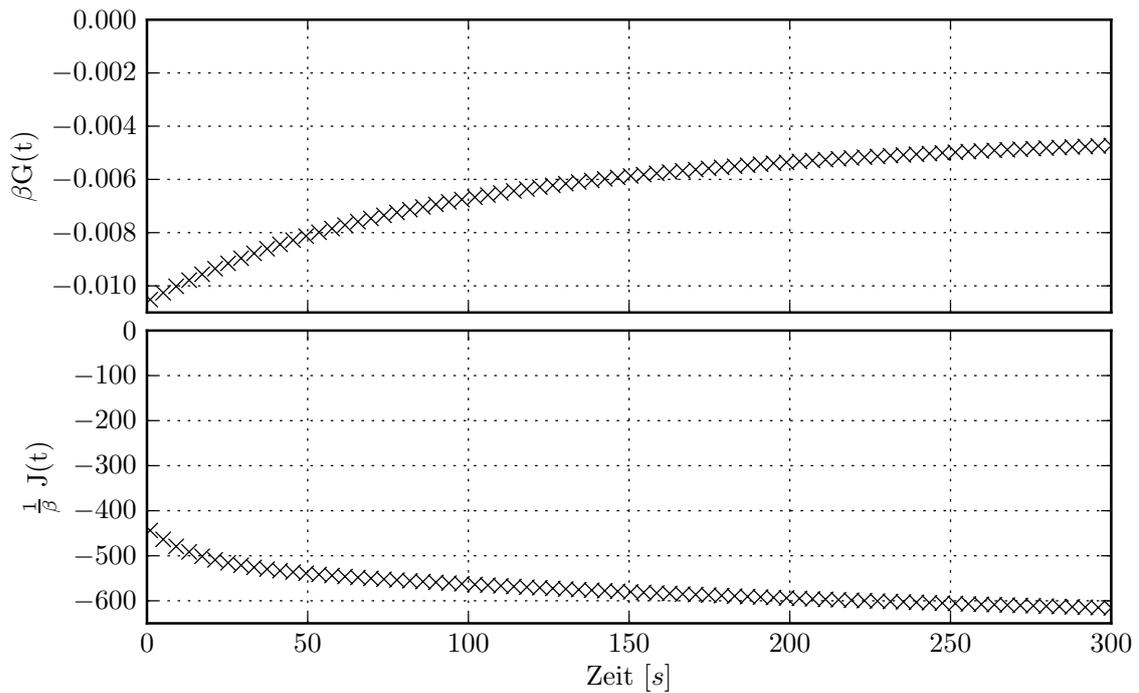


Abbildung 4.7: Die Relaxationsfunktion sowie die Kriechnachgiebigkeit punktweise bestimmt für die ersten fünf Minuten einer Messung basierend auf den Polscope-Daten von Mesa10 (siehe Tabelle 4.2) und den Profilometerdaten der ersten Mesa10, 30s Messung (siehe Tabelle 4.3). Da die optische Aktivität sowie das aktive Volumen bei der Polscopemessung unbekannt sind, wird hier nur der qualitative Verlauf gezeigt.

in Abbildung 4.7 aufgetragen. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, wie die fehlende Kalibration des Polscopes durch Indentationsmessungen ausgeglichen werden kann, sodass quantitative Werte für G und J ermittelt werden können.

4.5.2 Mikroindentation

Bevor die viskoelastische Charakterisierung durchgeführt wird, was die Ergebnisse des vorigen Kapitels vervollständigen wird, werden vorab die Elastizitätsmodule der Proben anhand zweier verschiedener Methoden extrahiert. Eine Auswahl an Kraft-Eindringtiefe-Kurven mit zehnständiger Haltezeit auf den einzelnen Materialien ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Die Eindringtiefen liegen zwischen $45 \mu\text{m}$ und $60 \mu\text{m}$. Während der Haltezeit ist das viskose Kriechen der Polymere sichtbar, insbesondere im Vergleich zum Kalibrationsindent auf SiC. Der Übersicht halber werden in den folgenden Unterabschnitten nur die hier gezeigten Eindrücke ausgewertet. Die Mikroindentationen waren gut reproduzierbar, sodass dadurch kein Informationsverlust stattfindet. In vielen Fällen kann das viskose Verhalten näherungsweise vernachlässigt werden. Im Hinblick auf das relativ geringe Kriechen des Materials während der Haltezeit kann aufgrund der recht schnellen Indentationsgeschwindigkeit die

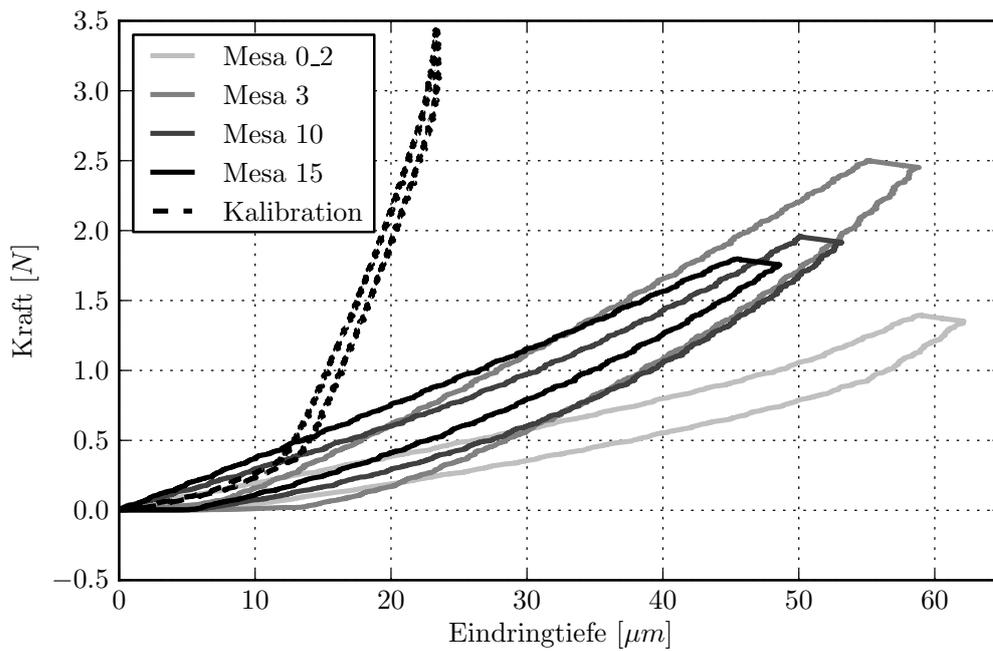


Abbildung 4.8: Auswahl an Mikroindrücken mit zehn Sekunden Haltezeit für verschiedene Kunststoffe. Die Kalibrationskurve aus SiC ist ebenfalls dargestellt. Da bei der Kalibration das SiC anders als der Kunststoff nur auflag, kommt es erst nach 0,4N zu einem steifen Kontakt. Die initiale Steigung beim Entlasten ist zum Kalibrieren als unendlich steif angenommen. Mesa0_2 ist deutlich weniger hart als die übrigen Kunststoffe.

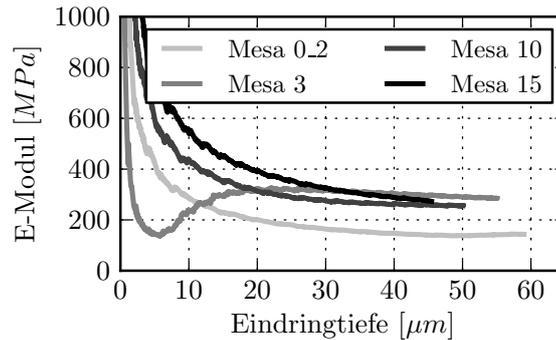


Abbildung 4.9: Umgerechnete Indentationsdaten der Belastungsbewegung nach Gleichung 1.4. Insbesondere am Anfang der Messung passt das Hertz'sche Kontaktmodell nicht. Nach 20 μm Eindringtiefe wird der Wert für den E-Modul etwa konstant, der leichte Abfall ist durch das viskose Fließen der Probe zu erklären. Die ermittelten Werte für den E-Modul bei 20 μm Eindringtiefe sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Viskosität des Materials in erster Näherung vernachlässigt werden. Auf diese Weise können weitere Vergleichswerte für den Elastizitätsmodul der Kunststoffe gefunden werden. Anschließend wird das viskose Fließen während des Haltens untersucht.

Rein elastische Materialcharakterisierung

Um ein Maß für die Materialparameter und die Güte der Eindrücke zu bekommen, können unterschiedlich komplexe Modelle angewandt werden. Im Folgenden wird die Poissonzahl als $\nu = 0,37$ angenommen, was ein üblicher Wert für Kunststoffe ist. Zu Beginn des Eindrucks wird hauptsächlich die instantane Reaktion des Materials auf die auftretenden Kräfte gemessen. Es ist daher erwarten, dass gerade zu Beginn des Eindrucks gut mit Hertz'scher Kontaktmechanik (vgl. Kapitel 1.2) angenähert werden kann.

In Abbildung 4.9 ist deutlich erkennbar, dass insbesondere zu Beginn des Eindrucks die Theorie nicht zutrifft, während sich bei höheren Eindringtiefen ein konstanter Wert einstellt. Die Ausreißer zu Beginn sind vermutlich auf unterschiedliche Rauigkeiten der Oberfläche sowie eine nicht perfekte Kugelform der Indenterspitze zurückzuführen. Der leichte Abfall der Kurven bei höheren Eindringtiefen ist vermutlich auf die Kontaktflächenänderung durch Viskosität zurückzuführen. Um den viskosen Anteil zu korrigieren muss die Kriechnachgiebigkeit bekannt sein und selbst dann ist die Korrektur nicht trivial. Für einfachste Modellkörper wurde die Hertz'sche Kontakttheorie indes schon angepasst [90].

Bei Verwendung der Auswertungsmethode von Oliver und Pharr (siehe Kapitel 1.3) ist direkt offensichtlich, dass die Kontaktfläche systematisch unterschätzt werden, da ein Einsinken in das Material nicht berücksichtigt wird. Zwar ist der Rockwell Indenter recht groß im Vergleich zu Nanoindentern und die Spitzenformflächenfunktion ist unbekannt, aber im Rahmen der Vernachlässigung der Viskosität kann dennoch mit

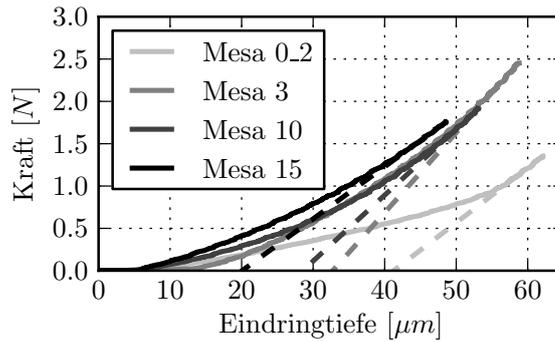


Abbildung 4.10: Der Entlastungsteil von Eindrücken auf den Kunststoffen mit den Fits (gestrichelte Linie) der Steigung für die Auswertung gemäß Kapitel 1.3. Diese Methode unterschätzt den E-Modul, da die Kontaktfläche durch das Einsinken in das Material größer ist. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

Tabelle 4.4: Die E-Module ermittelt nach Hertz (siehe Abbildung 4.9) und nach Oliver und Pharr (siehe 4.10). Für die Hertz-Methode wurden die Werte bei 20 μm Eindringtiefe genommen. Dass die Werte beider Methoden so dicht beieinander liegen ist ein Hinweis darauf, dass im linearen Bereich gemessen wird und die Viskosität in erster Näherung tatsächlich vernachlässigbar ist.

Methode	Mesa0_2	Mesa3	Mesa10	Mesa15
Hertz (20 μm)	201 MPa	320 MPa	312 MPa	395 MPa
Oliver&Pharr	244 MPa	365 MPa	319 MPa	266 MPa

Gleichung 1.5 eine Kontaktfläche abgeschätzt werden. Gemäß Gleichung 1.6 ergibt sich aus der Entlastungsbewegung dann der E-Modul.

Die gefundenen Werte für beide Auswertungsmethoden sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die gute Vergleichbarkeit zwischen beiden Methoden ist ein Hinweis darauf, dass die Verformungen das lineare Limit nicht überschreiten und dass die Vernachlässigung der Viskosität keinen zu großen Fehler verursacht. Die Werte passen mit Tabelle 4.1 so schlecht zusammen, da die Methoden nicht vergleichbar sind - der DMTA Messung liegt ein Kelvin-Voigt Modellkörper zu Grunde. Während bei der statischen Indentation die Dämpfung bzw. Viskosität in erster Näherung vernachlässigt werden kann, ist dies bei einer DMTA Messung nicht möglich.

Viskoelastische Charakterisierung

Zuletzt kann noch der Halteteil der Eindrücke betrachtet werden, um die Ergebnisse aus Kapitel 4.5.1 zu komplettieren. Wie im rein elastischen Fall kann an die Hertz'sche Kontaktmechanik angelehnt, nach Hunter [90] ausgewertet werden, oder aber nach Oliver und Pharr [22]. Im Vorgriff auf die Messungen mit dem Nanoindenter wird hier nur die Auswertung in Anlehnung an Oliver und Pharr gezeigt, die von z.B. von

Cheng [85] für viskoelastische Proben folgendermaßen angepasst wurde.

$$F(t) = \frac{4C_n}{1-\nu} \int_0^t G(t-\tau) \frac{dh^{(n+1)/n}(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (4.10)$$

$$h(t)^{(n+1)/n} = \frac{1-\nu}{4C_n} \int_0^t J(t-\tau) \frac{dF(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (4.11)$$

Hierbei ist h die Eindringtiefe, C_n ergibt sich aus der Sneddon-Kontaktmechanik [91] für ein axialsymmetrisches Indenterprofil der Form $f(x) = \alpha x^n$ als:

$$C_n = \frac{n}{n+1} \left(\frac{2\Gamma(\frac{n+1}{2})}{\alpha n \sqrt{\pi} \Gamma(\frac{n}{2})} \right)^{\frac{1}{n}}$$

Wobei $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$ die Gammafunktion ist, n und α sind einheitenlos. Das Profil für eine Kugel mit dem Radius 200 μm ergeben sich die Fitparameter als $\alpha = 0,0025$ und $n = 2,00$ bei einem Fit entlang der ersten 10 μm Kontaktradius, bei 133 μm Kontaktradius, die etwa 50 μm Eindringtiefe entsprechen, ergeben sich die Fitparameter zu $\alpha = 0,0014$ und $n = 2,14$. Da sich der beste Fit abhängig von der Eindringtiefe ändert, werden die Faktoren für jede Eindringtiefe einzeln bestimmt. Es ist anzumerken, dass Sneddon selber einen expliziten Ausdruck für ein kugelförmiges Profil gibt, allerdings sind dann die Parameter α und n nicht mehr vorhanden, sodass C_n nicht berechnet werden könnte. Die zeitliche Entwicklung der Eindringtiefe kann somit gemäß Formel 4.11 mit dem bereits bekannten $J(t)$ nach β gefittet werden. Für die vorgestellte Mesa10 Messung ergibt sich $\beta = -14,74$, das Ergebnis ist zusammen mit den Rohdaten in Abbildung 4.11 dargestellt.

Eine Alternative ist, die Form von $J(t)$ explizit a priori vorzugeben und die unbekannt Faktoren zu fitten. Dafür wurde die allgemeine Lösung des SLS gewählt und an die Messwerte angepasst. Es stellte sich jedoch heraus, dass ein kleinste Quadrate Fit über das Faltungsintegral nicht konvergiert und die beste Möglichkeit für einen Fit das Anpassen der Parameter nach Augenmaß ist. Als Beispiel ist der beste, händische Fit ebenfalls in Abbildung 4.11 eingezeichnet. Es ist offensichtlich, dass der SLS in diesem Fall kein ausreichendes Modell ist, da während des Halteteils des Eindrucks ein weiterer viskoser Effekt mit größerer Zeitkonstante sichtbar ist.

Die viskoelastische Auswertung der Eindrucks erweist sich damit als insgesamt schwierig, zum einen aufgrund der Daten, die durch Quantisierungsschritte des ADC nicht gut differenzierbar sind, zum anderen durch die mangelnde Konvergenz des Fits über das Faltungsintegral.

4.5.3 Kontrollexperiment mittels Nanoindentation

Da die Indentationsmessungen mit dem MuScaT noch nicht ausreichend etabliert waren, wurden wie angekündigt Nanoindentationsmessungen mit dem Hysitron Triboindenter zum Vergleich ausgeführt. Basierend auf diesen Messungen können prinzipiell ebenfalls Aussagen über $G(t)$ und $J(t)$ gemacht werden, sodass ein Vergleich

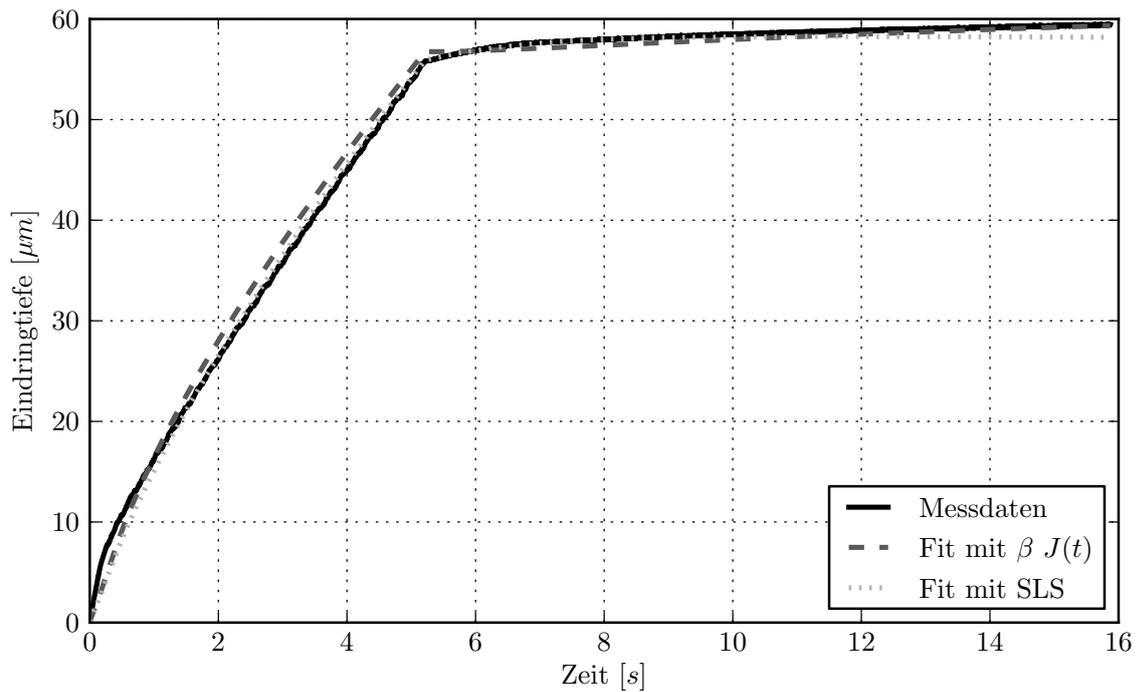


Abbildung 4.11: Fits der Eindringtiefe über die Zeit eines Eindrucks in Mesa10 mit zehn Sekunden Haltezeit unter Benutzung von Gleichung 4.11. Die gestrichelte Linie ist der Fit mit $\beta J(t)$ unter Ausnutzung von $J(t)$ aus Abbildung 4.7 (Einzelheiten siehe Text) und die gepunktete Linie der unter Annahme eines SLS von Hand durchgeführte Fit an die Messdaten.

beider Methoden möglich ist.

Aufgrund von Drift mussten die ersten drei Indentationsexperimente allerdings verworfen werden, nach diesen ersten 30 Minuten waren die Messungen gut reproduzierbar. Jeweils ein Experiment pro untersuchtem Kunststoff ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Mesa10 zeigt einen sehr geringen Widerstand gegen Verformung, während die übrigen Kunststoffe sich relativ ähnlich sind. In Tabelle 4.5 sind einige Kenngrößen der Nanoindentationsexperimente zusammengestellt. Der Indenter dringt bei gleicher Kraft nicht nur doppelt so tief in die Probe ein, sondern kriecht und relaxiert auch dementsprechend mehr. Verglichen mit den gewählten experimentellen Parametern zur Mikroindentation, die aus Abbildung 4.8 ersichtlich sind, fällt auf, dass die Nanoindentation einem signifikant anderen Trend folgt. Während Mesa0_2 bei der Mikroindentation besonders nachgiebig war, ist nun Mesa10 deutlich weicher.

Obwohl hier die Datenqualität und Dichte deutlich besser ist als bei den MuScaT Mikroindrücken, war es auch hier nicht möglich, das Faltungsintegral für einen vorausgesetzten Modellkörper zu fitten. Zur vergleichbaren Quantifizierung der Messungen wurden die Kriech- und Relaxationsteile analog zu den Polscope und Profilometermessungen gemäß Formel 4.8 doppel- und triexponentiell gefittet. Ein Vergleich der Abklingzeiten aus dem doppelt exponentiellen Fit, die beim Profilometerversuch ermittelt wurden (Tabelle 4.3) und denen aus den Nanoindentationsexperimenten (Tabelle 4.6), zeigen sich Werte in der gleichen Größenordnung. Es ist bemerkenswert, dass insbesondere der Belastungsteil von Mesa10 und Mesa15 nur unzureichend mittels eines doppelt exponentiellen Anstiegs gefittet werden kann. Dies zeigte sich auch für die Relaxation von Mesa10. In Tabelle 4.6 ist auffällig, dass beim triexponentiellen Fit der Belastung für Mesa10 und Mesa15 der Anteil H_3 der Relaxationszeit τ_3 verglichen mit H_1 und H_2 etwa doppelt so groß ist wie bei den Mesa0_2 und Mesa3. Beim Entlasten zeigt insbesondere Mesa10 einen signifikant höheren Anteil der Relaxation mit der schnellsten Zeitkonstante τ_3 . Zusammengefasst sind keinerlei Trends in Abhängigkeit der Nanopartikelkonzentration erkennbar.

Tabelle 4.5: Übersicht über die durchschnittliche Eindringtiefen, und das Kriechen während der Belastungsphase des Indents, sowie der remanenten Eindringtiefe und der Formrelaxation nach Entlastung.

	Mesa0_2	Mesa3	Mesa10	Mesa15
Eindringtiefe [nm]	$509,45 \pm 15,52$	$344,25 \pm 2,56$	$1264,56 \pm 89,53$	$408,66 \pm 13,42$
Kriechstrecke [nm]	$59,32 \pm 3,71$	$37,29 \pm 1,42$	$199,80 \pm 3,93$	$53,62 \pm 0,46$
remanente Eindringtiefe [nm]	$82,08 \pm 3,94$	$63,04 \pm 2,38$	$294,70 \pm 30,40$	$90,01 \pm 13,20$
Relaxationsstrecke [nm]	$83,46 \pm 4,23$	$64,43 \pm 2,38$	$232,19 \pm 9,37$	$63,33 \pm 2,37$

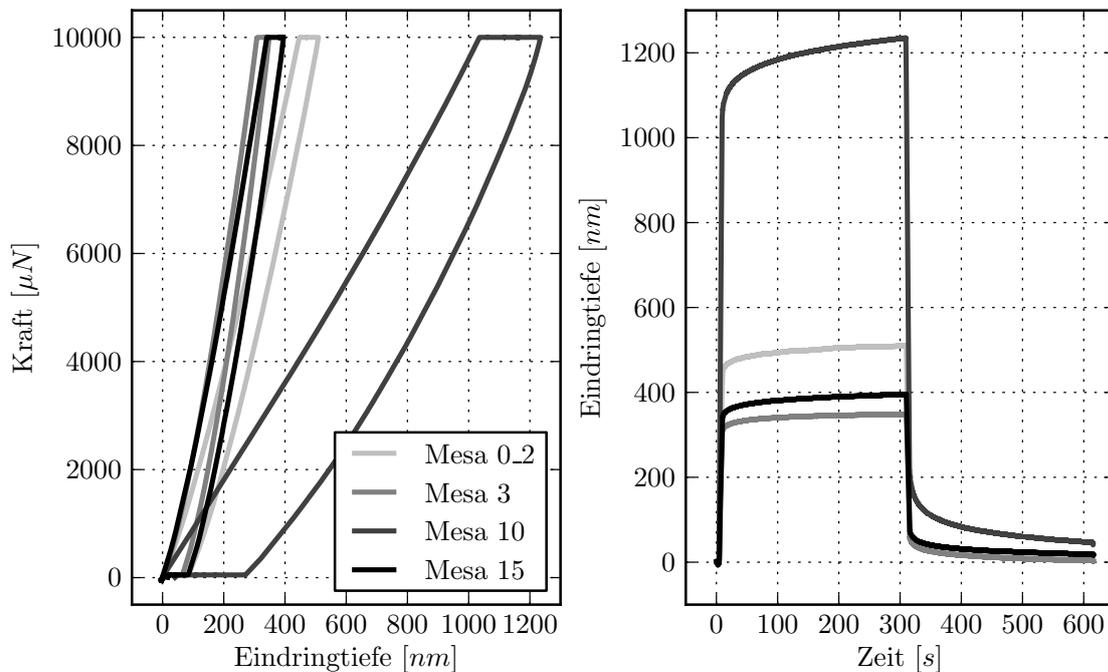


Abbildung 4.12: Repräsentative Eindrücke des Nanoindenters auf den verschiedenen Kunststoffproben. Links ist die übliche Abbildung Kraft gegen Eindringtiefe, während im rechten Graph die Eindringtiefe über der Zeit dargestellt ist. Kennwerte aus allen ausgewerteten Eindrücken zum Kriechverhalten finden sich in Tabellen 4.5 sowie 4.6. Im Vergleich zu Abbildung 4.8 wird der qualitative Unterschied zur unregelmäßigen Mikroindentation des MuScaTs deutlich.

Tabelle 4.6: Doppel- bzw. triexponentielle Fits der Belastungs- und Entlastungsphase der Nanoindentationsexperimente. Es wurden nur Fits in die Tabelle aufgenommen, bei denen die Fitroutine erfolgreich verlief. Mesa10 lies sich nicht mit Hilfe des doppelt exponentiellen Fits anpassen.

Material	H ₀ [nm]	H ₁ [nm]	H ₂ [nm]	τ ₁ [s]	τ ₂ [s]
Belastungskriechen					
Mesa0_2	511,65	-34,67	-22,35	107,25	9,28
Mesa3	344,70	-21,78	-13,33	73,42	7,65
Mesa10			nicht anwendbar		
Mesa15	399,60	-34,69	-19,36	149,81	12,18
Entlastungsrelaxation					
Mesa0_2	-9,24	46,03	34,32	149,30	10,03
Mesa3	6,41	35,40	25,31	160,04	10,32
Mesa10			nicht anwendbar		
Mesa15	21,51	32,43	27,11	113,43	8,20

Material	H ₀ [nm]	H ₁ [nm]	H ₂ [nm]	H ₃ [nm]	τ ₁ [s]	τ ₂ [s]	τ ₃ [s]
Belastungskriechen							
Mesa0_2	522,57	-35,50	-18,89	-9,97	128,62	15,07	2,35
Mesa3	344,90	-20,43	-10,94	-5,82	80,19	12,61	2,11
Mesa10	1011,77	-113,95	-53,32	-42,66	171,06	19,96	2,35
Mesa15	420,68	-33,69	-17,24	-11,03	244,23	26,22	3,41
Entlastungsrelaxation							
Mesa0_2	12,83	45,36	26,45	18,43	190,27	17,91	2,63
Mesa3	-13,31	38,33	19,63	15,41	272,82	22,42	3,80
Mesa10	51,32	89,97	68,47	66,94	163,56	17,73	1,11
Mesa15	18,88	31,54	21,13	14,81	159,88	15,68	2,14

4.6 Diskussion

Im Material- und Methodenteil, sowie im Ergebnisteil dieses Kapitels wurden diverse Probleme der Messvorschriften vorgestellt und diskutiert. Einige Herausforderungen konnten gut gelöst werden, andere konnten umgangen werden, einige blieben ungelöst.

Das ursprüngliche Problem, dass die Oberfläche der Probe zu schnell relaxiert, um im Profilometer vermessen zu werden, konnte erfolgreich überwunden werden. Zu diesem Zweck wurde der MuScaT entsprechend umgebaut und passende Messprotokolle wurden entwickelt. Während in den Polscope-Messungen eine Abhängigkeit in den charakteristischen Zeiten zwischen Nanopartikelgehalt und Spannung erkennbar ist (siehe Tabelle 4.2), findet sich keine Abhängigkeit in den Kriech- und Relaxationsversuchen.

Als Verbesserung der Messvorschrift wurde statt eines Kratzers ein Eindruck eingeführt und erfolgreich verwendet. Zusammen mit den Polscope Messungen war es so möglich, eine Relaxationsfunktion $G(t)$ zu finden. Da es sonst bei Indentationsexperimenten üblich ist $J(t)$ zu bestimmen (bzw. a priori festzulegen), ist der hier beschrittene Weg eine vielversprechende, komplementäre Möglichkeit, das Ergebnis zu verifizieren. Durch die zu Grunde liegenden Fits der einzelnen Experimente zeigt $G(t)$ mehr Details als eine typische, a priori gewählte Funktion und ist dadurch auch annahmefrei. Die hier vollzogene Auswertung kann durch ihren modularen Aufbau auch nichtlineare Effekte im Verhalten der Probe messen und beschreiben, da nur eine passende Fitfunktion für die Relaxation von Spannung bzw. Oberflächenform gewählt werden muss. Die einzige Voraussetzung hierfür ist, dass der spannungsoptische Koeffizient des Materials konstant ist, was durch ausreichend kleine Verformungen erreicht werden kann. Dies ist ein enormer Vorteil für diese Methodenkombination im Vergleich zu den etablierten Indentationsmethoden. Der Nachteil der spannungsoptischen Messung ist die Beschränkung der untersuchbaren Materialien auf transparente, spannungsoptisch aktive Materialien, womit wichtige, polykristalline Kunststoffe wie z.B. Polyethylen mit dieser Methode nicht untersucht werden können.

Die Auswertung der Mikroindentationsexperimente nach verschiedenen, rein elastischen Methoden ergab recht vergleichbare Ergebnisse, trotz viskosem Anteil. Die Anpassung der assoziierten Kriechfolgefunktion $J(t)$ an die Messdaten zur Bestimmung von β zeigte nicht in jedem Punkt der Kurve die erwartete Form. Für diesen Umstand können mehrere Faktoren eine Rolle spielen. Die Rauigkeit der Probe und die Rundheit des kontaktierenden Indenters sind entscheidend für den Fit. Insbesondere die Form des Indenters wurde immer als rund angenommen, aber abgesehen von lichtmikroskopischen Untersuchungen nie systematisch verifiziert. Außerdem könnten die Proben trotz ausführlicher Charakterisierung nicht gleichmäßig sein, dies wird im Folgenden in Hinblick auf die Ergebnisse der Nanoindentationsexperimente weiter diskutiert.

Der Vergleich der Indentationsexperimente von MuScaT und Triboindenter zeigen trotz unterschiedlicher Eindringtiefen bei doppelt exponentiellen Fits charakteristische Zeiten in der gleichen Größenordnung. Allerdings zeigen beide Experimenterserien unterschiedliche Ergebnisse für die Härten der einzelnen Kunststoffe. Der Grund

dafür sind vermutlich die unterschiedlichen Eindringtiefen in beiden Experimenten, es könnte eine lokale Inhomogenität der Oberfläche untersucht worden sein. Es ist z.B. möglich, dass während eines Mikroindents bei Mesa3 (siehe Abbildung 4.9) über einige μm eine solche Oberflächeninhomogenität gemessen wurde. Sollte es sich um eine Inhomogenität handeln, muss es sich um eine Inhomogenität in der Tiefe handeln, während sie entlang der Oberfläche über recht weite Strecken (mehrere mm) gleichmäßig ist, denn sonst wären diese Inhomogenitäten zwischen einzelnen Experimenten aufgefallen. Optisch, sowohl mit bloßem Auge wie auch mikroskopisch, als auch im TEM (sh. Abbildung 4.2) konnten keine Inhomogenitäten festgestellt werden, was gegen diese Annahme spricht. Durch Reinigung und atmosphärisch bedingte Alterungsprozesse ist es jedoch nicht auszuschließen, dass die Proben, insbesondere an der Oberfläche deutlich andere Eigenschaften als das Volumenmaterial aufweisen.

Es war nicht möglich eine a priori gewählte Funktion für $J(t)$ im Faltungsintegral automatisiert an die Messkurven zu fitten, obgleich der verwendete kleinste Quadrate Fit sämtliche anderen hier verwendeten Funktionen erfolgreich angepasst hat. Keine Veröffentlichung, bei der eine solche Methode verwendet wurde, gibt Details über ihr Vorgehen beim Anpassen der Funktion, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass wie bei Abbildung 4.11 die Fits von Hand durchgeführt wurden. Es ist anzumerken, dass in diesen Veröffentlichungen viel weniger harte Kunststoffe verwendet werden, sodass die Effekte größer sind. Außerdem handelt es sich um reine industriell hergestellte Kunststoffe, sodass lokale Inhomogenitäten unwahrscheinlich sind.

Sowohl in den Profilometermessungen als auch in den Nanoindentationsmessungen sind bei den doppelexponentiellen bzw. triexponentiellen Fits (siehe Tabellen 4.3 und 4.6) durchweg Halbwertszeiten im Bereich von etwa 100 s bzw. 10 s gemessen worden, es wird also jeweils der selbe Effekt gemessen. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Methoden können mutmaßlich auf Unterschiede im Experiment zurückgeführt werden. So ist der Nanoindenter bei der Relaxation der Probe immer noch im dauerhaften Kontakt, was bei der profilometrischen Messung nicht der Fall ist. Eine klare Abhängigkeit zwischen Nanopartikeln und Oberflächenrelaxation konnte nicht festgestellt werden. Ein mikroskopisches Verständnis ist allerdings aufgrund des phänomenologischen Ansatzes von Ersatzschaltbildern bzw. Spektren nicht zu erwarten, da dabei keinerlei Annahme für molekulare Vorgänge vorausgesetzt werden. Eine interessante Interpretation wäre in diesem Zusammenhang gegebenenfalls die Betrachtung des viskoelastischen Verhaltens von Kunststoff als Diffusion von Spannungszuständen und Punktdefekten [92], insbesondere mit Hinblick auf die charakteristischen Zeiten der Spannungsrelaxation bei den Polscope-Experimenten.

Die Erfolge der Methodenentwicklung können folgendermaßen zusammengefasst werden. Mit dem MuScaT kann ein Spannungszustand hergestellt werden, der implizit Aufschluss über $J(t)$ gibt. Zum anderen ist es möglich die anschließende Oberflächenrelaxation zu messen womit anschließend auf $G(t)$ geschlossen werden kann. Beide Größen sind experimentell äußerst schwer zugänglich. Im Vergleich zur Methode von Jia *et al.* [78] hat die profilometrische Methode den Vorteil, dass eventuelle Effekte

der Oberflächenspannung mit gemessen werden können, da immer nur kurzfristige, punktuelle Kontakte hergestellt werden. In Kombination mit weiteren Methoden, insbesondere dem Polscope, ist es sogar möglich, die Kriechfolgefunktion explizit und annahmefrei zu bestimmen. Die vorher stattgefundenene Indentation ist eine gute Möglichkeit, die deduzierte Funktion für $J(t)$ zu verifizieren. Diese Tatsache, dass ein expliziter Ausdruck für $G(t)$ und $J(t)$ gefunden werden kann, ist ein großer Vorteil verglichen zu üblichen impliziten Methoden, unabhängig davon, ob numerisch oder mittels einer a priori gewählten Funktion ausgewertet wird und bedeutet für dieses Forschungsgebiet einen echten Mehrwert.

Weiterführende Versuche sollten nicht nur mit mehr Proben mit Nanopartikelanteilen zwischen 0 und 40 % durchgeführt werden, sondern auch mit industriell gefertigten, homogenen Plastiken. Zusätzliche Experimente sollten außerdem weitere, einfachere Geometrien beinhalten. Zum einen sollten klassische Zugversuche an den Proben durchgeführt werden, die nicht durch lokale Anisotropien beeinflusst werden. Da die Proben sprödebrüchig sind und noch dazu ratenabhängig getestet werden muss, scheint das Erstellen von Weibullstatistiken ein sinnvoller Schritt zu sein. Zum anderen sollte ein mikroskopischer Vier-Punkt-Biegeversuch unter dem Polscope etabliert werden, der nicht nur Aufschluss über die jeweilige elastoopische Konstante des Materials gibt, sondern auch die Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Spannung ermöglicht und somit wiederum Rückschlüsse auf die Kriechfolgefunktion ermöglicht. Aufgrund dessen, dass die Proben in einer DMTA Untersuchung reißen, sollten weitere Anstrengungen unternommen werden, die Glasübergangstemperatur mittels DSC zu ermitteln. Da die einzigen Veröffentlichungen auf dem Gebiet des viskoelastischen Verhaltens von Epoxiden mit Nanopartikeln aus moleküldynamischen Simulationen gewonnen wurden, erscheint es sinnvoll, die makroskopischen und mikroskopischen Ergebnisse mit solchen abzugleichen. Nur dadurch erscheint es möglich, einen kausalen Zusammenhang zwischen Ersatzschaltbildern, bzw. Spektren und den mikroskopischen Vorgängen im Kunststoff herzustellen.

4.7 Zusammenfassung

Durch den Übergang von einem Kratzexperiment zu einem Eindruck konnten viele experimentelle Probleme, wie die Verkippung der Probe oder die Spannungsrissebildung vermieden und die Qualität der Ergebnisse erhöht werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der MuScaT zur Durchführung der profilometrischen Messungen nach vorheriger, selbst erzeugter Deformation optimiert werden, was eine zeitlich dichte, hochaufgelöste Vermessung des Verformungszustandes ermöglichte. Die Oberflächenrelaxation nach einer Deformation des Kunststoffs wurde vermessen, sodass die Kombination mit den gemessenen Spannungen die Rekonstruktion der Relaxationsfunktion $G(t)$ ermöglichte. Eine Korrelation zwischen Eindrücken, die zur Deformation durchgeführt wurden und der gefundenen Kriechfolgefunktion $J(t)$ war bedingt möglich. Aus den hier gezeigten Versuchen wird ersichtlich, dass jedes Experiment für sich Stärken mit sich bringt und nur ihre Kombination eine

Einschätzung des potentiellen Einflusses der Nanopartikel erlaubt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten erste Schritte für eine vollständige Charakterisierung solcher Proben, insbesondere mit Hilfe des MuScaTs gelegt werden und für die Herausforderungen der Extraktion belastbarer Aussagen und Daten sensibilisiert werden.

In Anbetracht der Komplexität des Themas und der Notwendigkeit der Kombination von verschiedenen Untersuchungsmethoden ist es nicht verwunderlich, dass im Rahmen dieser Arbeit erste Ergebnisse gefunden wurden, die insbesondere als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen zum makroskopischen Einfluss von Nanopartikeln dienen können. Es konnte nicht nur die ursprüngliche Messaufgabe hervorragend erfüllt werden, sondern auch ein gutes Fundament für weiterführende Versuche gelegt und vielversprechende, neue Ansätze entwickelt werden. Der Einsatz des MuScaTs zur Deformation und Beobachtung der Relaxation, sowie seine mögliche modulare Erweiterung zur Untersuchung weiterer eventuell relevanter lokaler Parameter macht ihn zu einem neuen, äußerst nützlichen Messgerät für solche Untersuchungen.

5 Reibung und Verschleiß des Periostracums von *Mytilus* sp.

5.1 Motivation

Mytilus sp. (Miesmuscheln) sind weltweit auf den Breitengraden zwischen der isländischen Küste und dem Süden Portugals verbreitet. Aufgrund ihrer hohen Filtrierleistung werden sie regelmäßig als lokaler Wasserqualitätsindikator verwendet [93], [94]. Die weite Verbreitung macht sie wirtschaftlich relevant, sowohl als essbare Kulturmuschel als auch als Schädling in Form von Bewuchs an Bootsrümpfen und Off-Shore Anlagen [95]. Die Tatsache, dass sie sich stark auf fast beliebigen, festen Oberflächen unter Wasser festsetzen können, führte zu physikalischen und chemischen Untersuchungen sowohl des Zements [96], [97], als auch der Byssus-Fäden [98], [99].

In den letzten Jahren gab es ein großes wissenschaftliches Interesse an natürlichen, hierarchisch strukturierten Hybridmaterialien, sodass auch die kalzifizierten Strukturen der Muschelschalen intensiv untersucht wurden. Eine Muschelschale besteht zum Großteil aus Kalziumkarbonat. Die Miesmuschel besitzt im Innersten eine Schicht von Aragonitplättchen, das sogenannte Perlmutter, die ziegelsteinartig übereinandergeschichtet sind und durch organisches Material miteinander verbunden sind. Daran anschließend folgt die sogenannte Prismenschicht. Sie besteht aus länglichen Kalzitprismen, die radial zur Krümmung der Schale orientiert sind [94]. Die Muschelschale wird von einer dünnen, organischen Schicht, dem sogenannten Periostracum, abgeschlossen. Insbesondere das Perlmutter (wenn auch nicht unbedingt an *Mytilus* sp.) wurde mechanisch untersucht, da die aragonitische Konfiguration des Kalziumkarbonats härter als die üblichere, kalzitische Phase ist und den meisten Wissenschaftlern besonders interessant erscheint. Neben Bruchfestigkeitstests (z.B. [100], [101]) wurden auch Reibungs- und Verschleißmessungen [102] vorgenommen. Mikromechanische Untersuchungen wurden sowohl auf den organischen Zwischenschichten [103], wie auch auf den Plättchen des Perlmutts [104] durchgeführt. Mit kristallographischen Methoden wurde festgestellt, dass die Kristallite ihrerseits aus kleineren Kristalleinheiten zusammengesetzt sind [105].

Dieses, materialwissenschaftliche Interesse trifft allerdings weniger die Prismenschicht und überhaupt nicht das Periostracum der Muschelschale. Aus biologischer Sicht wird das Periostracum v.a. als Abgrenzung (Kompartimentierung) gegen das Wasser betrachtet, sodass die zur Mineralisation notwendige, lokale Übersättigung mit Kalziumkarbonat erzeugt werden kann [106]. Außerdem wird seit 1968 vermutet, dass das Periostracum maßgeblich für die Form der Schale durch dessen Rolle beim

Kalzifizierungsprozess verantwortlich ist [107], [108]; allerdings ist der Vorgang der gesteuerten Mineralisation Gegenstand aktueller Forschung [106].

Das geringe Interesse am Periostracum von Seiten der Materialwissenschaften ist in sofern verwunderlich, da sämtliche Kräfte, die auf die Muschel von außen wirken, über das Periostracum angreifen. Während der Einfluss bei einer makroskopischen, stoßartigen Belastung aufgrund der geringen Dicke der Schicht ($< 30 \mu\text{m}$) vernachlässigbar ist, ist der Einfluss bei Roll- und Gleitreibung entscheidend für die auf die Schale übertragenen Kräfte. Es gibt einige wenige Versuche zur Reibung und zum Verschleiß von Muschelschalen, die mit verschiedenen makroskopischen Geräten gemessen wurden. Die Autoren von [109] sprechen dem Periostracum einen signifikanten Beitrag zur Reibungs- und Verschleißminderung ab, da viele Conchifera (Schalenweichtiere), die in der Brandung leben, mittelfristig ohne Periostracum leben müssen. Sie untersuchen daher stattdessen die Struktur der kristallinen Phasen einiger Conchifera und beschreiben deren Einfluss bei einer mechanischen Belastung. Interessanterweise wurde für diese Veröffentlichung, die sich ausdrücklich mit Reibung und Verschleiß beschäftigt, kein einziger Reibungsversuch ausgeführt, sodass die allgemeine Aussage, dass das Periostracum keinen Einfluss habe, zumindest kritisch hinterfragt werden muss. Jia *et al.* [110] hat die Reibung einer Muschelschale mit einem makroskopischen „Block-on-Ring Tribometer“ vermessen, allerdings wurde der Einlaufbereich, wie es üblich ist, wegen der undefinierten Kontaktfläche verworfen - es wurde also nicht auf dem Periostracum gemessen, sondern auf den folgenden Schichten. Weitere nennenswerte Messungen stammen von Hirvonen *et al.* [111], der auf Perlmutter eine mit Diamond Like Carbon (DLC) vergleichbare Abriebsfestigkeit berichtete und auch einen Alterungseffekt fand, sowie die mikrotribologischen, richtungsabhängigen Untersuchungen auf Perlmutter von Stempflé *et al.* [102]. Eine sehr interessante makroskopische Messung des Verschleißes der Muschelschale wurde von Tong *et al.* [112] durchgeführt. Hierbei wurden die Muschelschalen durch kompaktierten Sand gedrückt und aus der Gewichtsänderung vor und nach dem Experiment die Abriebrate bestimmt. Da die lokalen Kräfte in einem solchen Experiment unbekannt sind, kann dabei allerdings keine Aussage über den Reibungskoeffizienten gemacht werden.

Dieses Kapitel stellt quantitative Messungen auf dem Periostracum von *Mytilus* sp. vor und diskutiert einen eventuellen Einfluss auf die Abriebsfestigkeit der Muschelschale. Es wurden dafür schwerpunktmäßig Reibungsmessungen durchgeführt, die mit Nanoindentationsexperimenten ergänzt wurden. Im folgenden Kapitel 5.2 werden zuerst die relevanten biologischen Grundlagen zu *Mytilus* sp. erörtert. Anschließend werden die sich ergebenden besonderen Erfordernisse einer Messung herausgestellt und die resultierende experimentelle Vorgehensweise erklärt. Abschließend werden die Messergebnisse vorgestellt und diskutiert.

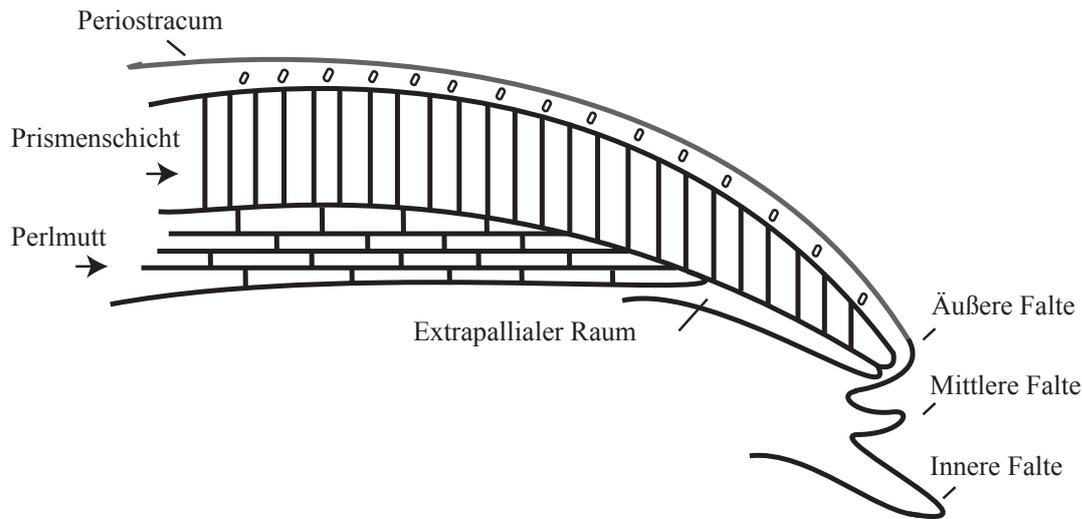


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Muschelschale, angelehnt an [114] und [106].

Das Periostracum ist die äußere Haut der Muschelschale, unter der die mineralisierten Schichten folgen. Am Rand der Schale sind die im Text beschriebenen Falten lokalisiert.

Zeichnung: Dr. Eva Weber

5.2 Materialien

5.2.1 Taxonomie

Muscheln (Bivalvia) sind tierische Lebewesen die zum Tierstamm der Weichtiere (Mollusca) zählen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Arten *Mytilus edulis*, die gemeine Miesmuschel, und *Mytilus galloprovincialis* untersucht. *M. edulis* ist v.a. in den nordeuropäischen Küstenregionen weit verbreitet, während *M. galloprovincialis* in wärmeren Mittelmeergewässern lebt¹. Die taxonomische Trennung der beiden Arten ist allerdings momentan Gegenstand der Diskussion [113], teilweise werden die Namen auch synonym verwendet. Da bei der mechanischen Charakterisierung des Periostracums keine Unterschiede zwischen den beiden Arten festgestellt werden konnte, wird im Folgenden von Miesmuscheln oder Muscheln gesprochen.

5.2.2 Morphologie

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Schale untersucht wurde, werden die Innereien nicht beschrieben. Für eine ausführlichere Darstellung und weitere Details wird auf gängige Lehrbücher verwiesen, wie z.B. [114], an das auch dieser Abschnitt angelehnt ist.

Die gleichförmigen Schalenhälften der Miesmuscheln werden mit Hilfe des Schlossbands (Ligament) zusammengehalten. Hinter dem Ligament findet sich an der Schalenhälfte der stark gekrümmte Muschelwirbel, dies ist der älteste Teil der Schale. Radial um den Wirbel herum verlaufen Wachstumsringe, die sogenannten Anulli. Die Auflagefläche zwischen den Muschelschalenhälften heißt Schloss. Die Schale der Miesmuschel besteht ihrerseits aus drei Schichten, die in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt sind. Außen befindet sich das Periostracum, auf das im Folgenden gesondert eingegangen wird. Darauf folgt die Prismenschicht, die aus einfachen Kalzitprismen aufgebaut ist. Abschließend folgt die Perlmuttertschicht, die aus plättchenförmigen Aragonitkristallen besteht. Sowohl die Kalzitprismen wie auch die Aragonitplättchen werden durch eine organische Matrix miteinander verbunden. Die Schalenhälfte ist mit dem Mantel, der den gesamten Weichkörper umschließt, über den extrapallialen Raum verbunden. Der Rand der Schalenhälften weist drei Falten auf, und besteht aus einer Innenfalte, die einen muskulösen Verschlussraum bildet, einer mittleren Falte, die diverse Sinneszellen beinhaltet, sowie die Außenfalte, welche die eigentliche Schale abscheidet.

5.2.3 Habitat

Die Miesmuschel ist fast weltweit verbreitet und lebt auf Hartsubstraten im Bereich der Niedrigwasserlinie, auf denen sie sich mit Hilfe von Byssusfäden verankert. Sie ist sowohl in Salzwasser als auch in Süßwässern anzutreffen. Insbesondere am Meer zeichnet sich die Niedrigwasserlinie durch einen starken Tidenhub aus. Während der Ebbe ist die Miesmuschel dem Wetter ausgesetzt, das bekanntlich von Hagel, Schnee und Regen, bis zu starker Sonneneinstrahlung mit den einhergehenden Temperaturen variieren kann. Während dieser Zeit verharrt die Miesmuschel bis zur nächsten Flut geschlossen und überlebt mithilfe des in der Schale eingeschlossenen Wassers. An Land sind als Fressfeinde neben dem Menschen insbesondere Vögel wie z.B. Möwen zu nennen. Bei Flut ist die Muschel unter Wasser mitunter starken Strömungen ausgesetzt, wobei sie auch mit abrasiven Partikeln umspült wird. Durch den parasitären Bewuchs durch Seepocken oder anderen Miesmuscheln wird der strömungsbedingte Sog auf die Muschel stark erhöht. Die Belastung durch Strömung und durch das Wasser transportierte abrasive Partikel ist im Bereich der brechenden Wellen deutlich stärker als unter Wasser. Fressfeinde im Wasser sind v.a. Seesterne aber auch diverse Plattfische und Walrosse. Zur Nahrungsaufnahme filtern Miesmuscheln

¹Food and Agriculture Organization of the United Nations (15.06.2013):
Mytilus edulis, *Mytilus galloprovincialis*

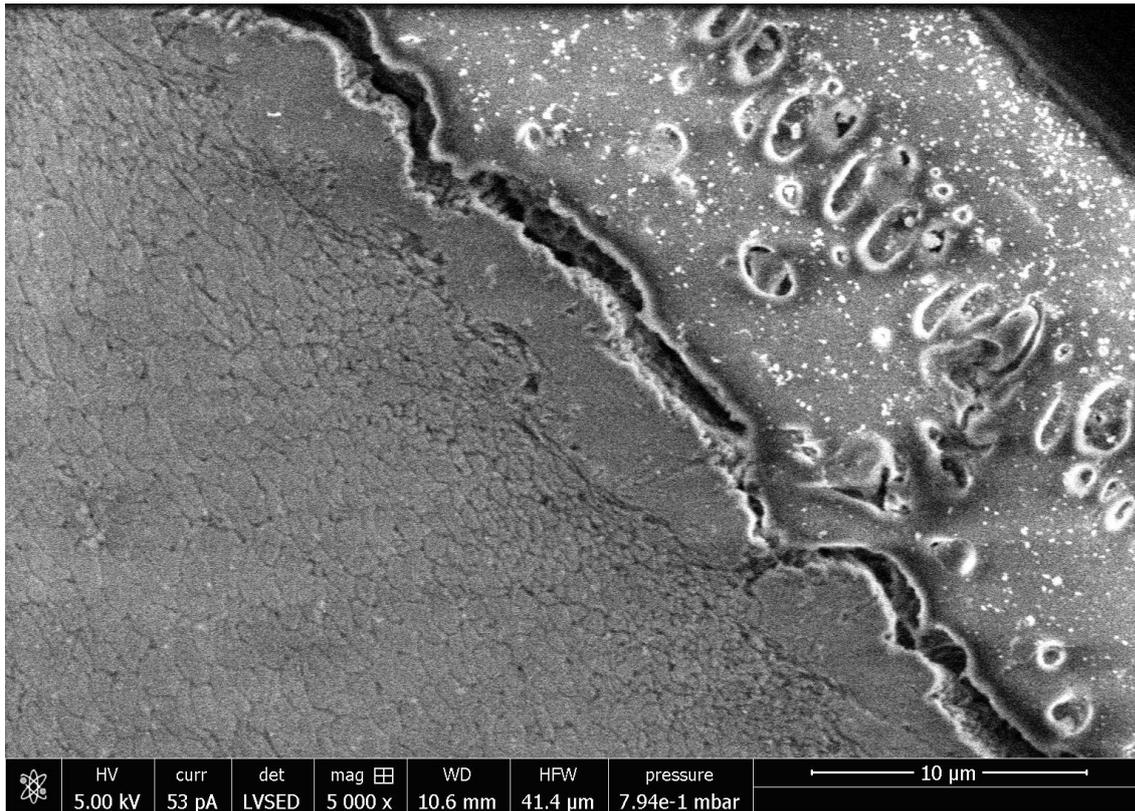


Abbildung 5.2: Querschliff des Periostracums, abgebildet im SEM. Links im Bild ist die Prismenschicht, samt einer nicht strukturierten Übergangsschicht, gefolgt vom Periostracum, dessen Vakuolen gut sichtbar sind. Oben rechts ist das Einbettmittel sichtbar. Die lokale Dicke des Periostracums ist etwa 15 µm. Probenpräparation: Mariana Oliviera
Abbildung: Nicolas Peter

typischerweise einen Liter Wasser pro Stunde, wobei sie Plankton über die Kiemen in ihr Verdauungssystem überführen.

5.2.4 Die Rolle des Periostracums

Wie schon in der Einleitung erwähnt, bildet das Periostracum eine Abschottung zwischen der kristallinen Phase der Muschelschale und dem umgebenden Wasser. Der mikroskopische Aufbau des Periostracums der Miesmuschel wurde erstmals von Dunachie [115] detailliert beschrieben, und wird auch von Bubel [116] mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen aufgegriffen.

Im Querschnitt beschreibt Dunachie das Periostracum als zweischichtigen Materialkomplex. Die sehr dünne, äußerste Schicht ist untrennbar mit der zweiten Schicht, dem darunterliegenden Haftepithel verbunden. Dieses ist radial entlang der Muschelschale unregelmäßig geformt und weist keine weiteren Feinstrukturen auf. Dieses als durchsichtig beschriebene Haftepithel der Miesmuschel beinhaltet gut

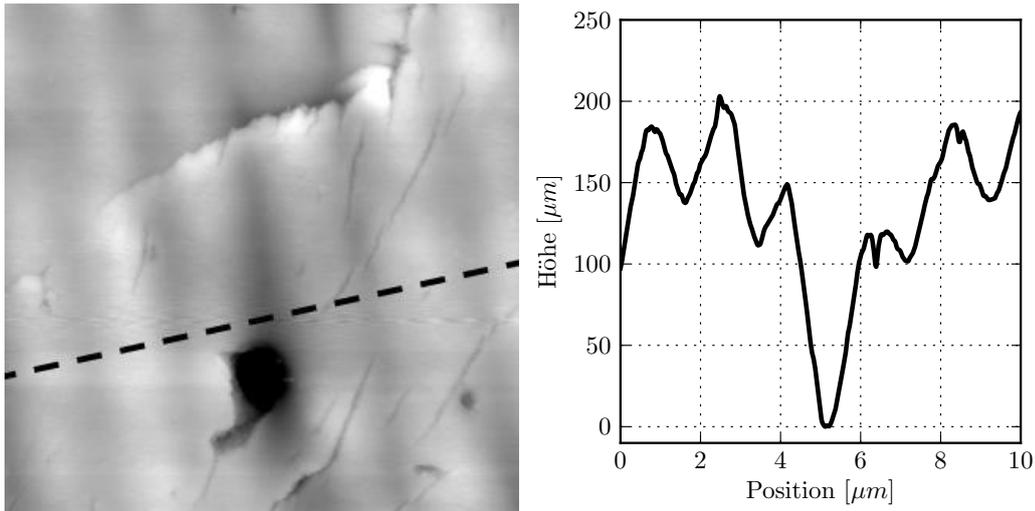


Abbildung 5.3: AFM Bild des Periostracums einer Miesmuschel (links) und das Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie, über fünf Punkte gemittelt (rechts). Es ist eine Welligkeit der Oberfläche mit einer Periode von etwa $2\ \mu\text{m}$ sichtbar, sowie lokale Beschädigungen. Das AFM Bild hat eine Kantenlänge von $10\ \mu\text{m}$ und die Grauwerte der Höhenskala gehen über $410\ \text{nm}$.

sichtbare, unregelmäßig angeordnete Vakuolen, deren Funktion bislang unbekannt ist. Manchmal wurde von Dunachie eine weitere Schicht zwischen der Äußersten und dem Haftepithel beobachtet. In der SEM Aufnahme in Abbildung 5.2 sind die Vakuolen gut sichtbar. Die Oberfläche des Periostracums zeigt abgesehen von den makroskopischen Anulli eine periodische Mikrostruktur, die als weltweit lokal unterschiedlich berichtet wurde [117]. Die im AFM Bild 5.3 gezeigte Schale hat eine Periode von etwa $2\ \mu\text{m}$.

Das Periostracum besteht vor allem aus Proteinen und wird von speziellen Zellen am Rand der Schale abgeschieden [118]. Der Hauptbestandteil sind mit Chinonen gegerbte Proteine, die wie die Byssusfäden [98] auch DOPA (3,4-Dihydroxyphenylalanin) und Cysteine enthalten. Abseits des Generationsbereichs nimmt die Konzentration von DOPA und Cysteine stark ab, dafür wird vermehrt Asparginsäure gefunden, die auch in Proteinen in der Schalenmatrix gefunden wurde [118]. Aufgrund des hohen Vernetzungsgrades der Proteine gibt es insgesamt wenige erfolgreiche Untersuchungen der einzelnen Bestandteile.

5.3 Experimentelle Durchführung

Wie allgemein bekannt, sind Muschelschalen gebogen, von unterschiedlichster Größe und durch äußere Einflüsse wie Bewuchs von nicht homogener Beschaffenheit. All das macht das Periostracum der Muschelschalen, verglichen zu Proben aus technischen Materialien, zu nicht trivialen Testobjekten. Jede dieser Besonderheiten muss bei der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften berücksichtigt werden.

5.3.1 Präparation der Muscheln

Die Muscheln wurden lebendig im Lebensmittelhandel gekauft und ins Labor überführt. Nach der Schlachtung wurde der Weichteil der Muschel entfernt und die Muschelschalenhälften unter fließendem Leitungswasser gereinigt und anschließend trocken in Sortierkästen gelagert. Bei einer Muschelschale wurde das Periostracum mit Perchlorsäure entfernt, sodass Experimente auf der Prismenschicht möglich waren. Für eine Messserie wurde eine Muschelschalenhälfte mit Uhu Repair All Powerkit (UHU GmbH & Co KG, Deutschland) auf einen Objektträger geklebt. Dieser Zwei-Komponentenkleber hat während der Verarbeitung eine knetmassenartige Konsistenz und ist nach einigen Stunden ausgehärtet und wasserunlöslich. Mit Hilfe des Klebers wurde die Muschel so auf dem Objektträger befestigt, dass der leicht gewölbte Teil der Muschel möglichst parallel zum Objektträger ist. Bei besonders großen Muscheln wurde der Wirbel vor dem Kleben abgeschliffen, um den für die Ausrichtung notwendigen Hub zu reduzieren.

5.3.2 Tribometermessungen

Zur Reibungsmessung des Periostracums wurde die schon in Kapitel 2.2.2 erläuterte reziproke lineare Reibungsmessung durchgeführt. Die Auswertung wurde, wie in Kapitel 2.2.2 erläutert, ausgeführt. Als Parameter für die Messungen wurde über eine Strecke von 1 mm mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s über 512 Zyklen gemessen, dabei wurden je Halbzyklus 512 oder 1024 Datenpunkte erhoben. Aufgrund der Unebenheit der Probe wurde im MB 2 der FOS gemessen. Damit der Kontakt zur Probe über die gesamte Messstrecke sichergestellt war, mussten Stellen mit zu starker Krümmung der Oberfläche vermieden werden. Daher wurde lateral so weit verfahren bis eine passende Stelle gefunden wurde. Der übliche Abstand senkrecht zur Messrichtung entlang der Oberfläche zwischen zwei Tribometermessungen betrug $500 \mu\text{m}$. Bei Langzeitmessungen über mehrere, z.B. 8000 Zyklen, wurden weniger Datenpunkte erhoben um die Datenmenge in einem sinnvollen Rahmen zu halten. Die üblicherweise verwendete Feder hatte eine normale Federkonstante von $k_N = 2809 \text{ N/m}$ und eine laterale Steifigkeit von $k_L = 3722 \text{ N/m}$. Die verwendeten Schrauben mit angeklebter Stahlkugel (siehe dazu Kapitel 5.3.3) wurden jeweils nur für eine Muschel verwendet und nach den Experimenten mit den Proben aufbewahrt.

5.3.3 Messen in Salzwasser

Um das mechanische Verhalten des Periostracums in Salzwasser vermessen zu können, musste eine Wanne entworfen werden, die im MuScaT verwendbar ist. Anders als beim MuScaT sind handelsübliche Tribometer im Regelfall nicht für solche Umbauten ausgelegt oder extrem kostspielig. Die Wanne, die in Abbildung 5.4 im Einsatz gezeigt ist, muss ein genügend großes Reservoir besitzen, sodass verdunstendes Wasser nicht zu einer starken Erhöhung der Salzkonzentration führt. Zum Ansetzen des Meerwassers wurde die Salzmischung Tropic Marin® Meersalz (Dr. Bienen GmbH,

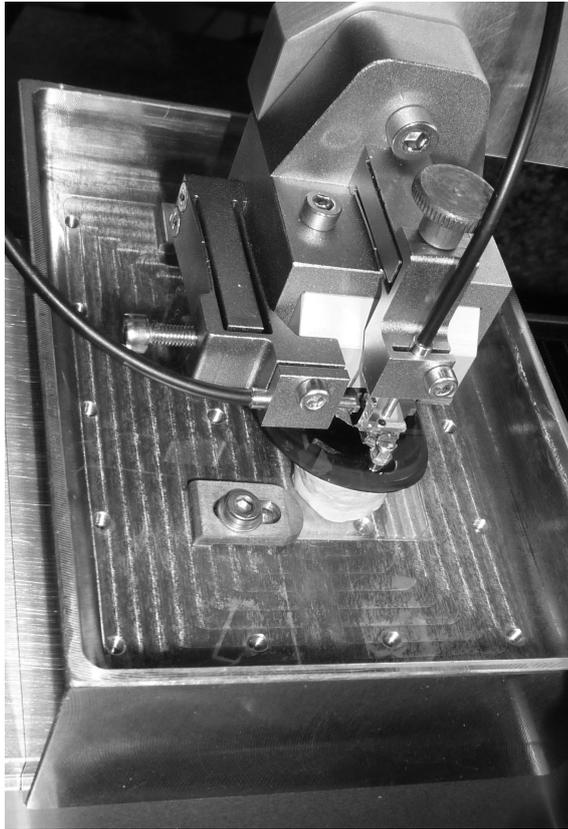


Abbildung 5.4: Bild der gefüllten Wasserwanne mit Muschelschale und Mikrotribometer. Nur die am Ende der Doppelblattfeder befestigte Schraube mit angeklebtem Reibkörper ist in Kontakt mit dem Salzwasser, sodass Korrosion möglichst verhindert wird. Der Objektträger, auf dem die Muschel befestigt ist, wird mit Hilfe zweier Klemmen in Position gehalten.

Deutschland) verwendet. Dazu wurden 950 ml MilliQ Wasser mit 37,00 g der Salzzubereitung vermischt und der pH Wert auf 8,0 bis 8,2 sowie die Dichte auf 1,022 kg/l bis 1,024 kg/l eingestellt. Der Verlauf der Verdunstung wurde durch Probenentnahme aus dem Reservoir mit Hilfe eines Osmomat 030 (Gonotec, Deutschland) regelmäßig bestimmt. Da sich die Flüssigkeitsoberfläche über die Zeit nicht ändert, kann von einem linearen Verdunstungsverlauf ausgegangen werden. Der Kontakt zwischen dem stark korrosiven Salzwasser und den nicht rostfreien Federbalken des Mikrotribometers muss vermieden werden. Um dies zu erreichen wurde der Prüfkörper, eine Edelstahlkugel (AISI 52100, vertrieben von Spherotech GmbH, Deutschland) mit einem Durchmesser von 500 μm , mit thermisch härtendem Epoxid (H21D, Epoxy Technology, USA) auf die Spitze einer M 1,6 Schraube geklebt. Diese konnte mit einer Mutter im Rundloch an der Spitze des Federbalkens fixiert werden. Dank des vorstehenden Schraubengewindes kann bei nur geringer Korrosion des Cantilevers einige Millimeter tief unter Wasser gemessen werden.

5.3.4 Nanoindentation

Für alle Nanoindentationsexperimente wurde ein Berkovich Indenter verwendet. Das trockene Periostracum wurde zum Einem kraftgeregelt mit einem dreistufigen Belastungsprofil vermessen. Die Be- und Entlastungsrampen verliefen über zehn Sekunden bis zur jeweiligen Zielkraft, die zehn Sekunden vor der Entlastung gehalten wurde. Die Zielkräfte waren 0,5 mN, 5 mN und 13 mN, was typischerweise Eindringtiefen zwischen 300 nm, 900 nm und 1,5 μm entsprach. Des Weiteren wurden mit einem zweiten Messkopf für höhere Lasten bei geregelter Eindringtiefe ein zweistufiges Belastungsprofil aufgenommen. Dabei wurden die Be- und Entlastungsrampen mit einer Geschwindigkeit von 250 nm/s gefahren und bei der Zieleindringtiefe 10 Sekunden lang gehalten. Die Zieleindringtiefen waren 5 μm und 17 μm , was Kräften von etwa 16 mN bzw. 2 N entsprach.

Unter Wasser zeigte das Periostracum ein stark viskoelastisches Verhalten, sodass die Experimentparameter teilweise angepasst werden mussten. Daher wurde kraftgeregelt bei 2 mN für 60 Sekunden gehalten, um das viskose Fließen beim Entlasten zu reduzieren. Die Zielkraft wurde wie auch bei den kraftgeregelteten Trockenexperimenten binnen zehn Sekunden erreicht, bzw. auf null reduziert.

5.4 Ergebnisse

Insgesamt wurden sieben Muscheln aus drei verschiedenen Quellen untersucht. Die erste Muschelschale (*M. galloprovincialis*) stammte aus dem Anschauungsmaterial des Programmbereichs Biomineralisation, und wurde für lange Zeit bei Laborbedingungen gelagert. Die nächsten drei Muscheln (*M. edulis*) wurden lebendig im Feinkostladen gekauft und binnen eines Monats vermessen. Die letzten drei Muscheln (*M. galloprovincialis*) wurden ebenfalls lebendig im normalen Supermarkt erworben, jedoch über einen längeren Zeitraum vermessen. Wie bereits erwähnt, wird nicht

zwischen den einzelnen Arten oder Muscheln unterschieden, da kein signifikanter Unterschied festgestellt werden konnte.

5.4.1 Messungen an Luft

Reibungsmessungen

Im Abbildung 5.5 sind drei typische Triboscopies von Trockenmessungen auf der Miesmuschel dargestellt, links eine mit geringer Reibung, rechts eine mit hoher Reibung und mittig eine Messung in der ein Übergang von geringer zu hoher Reibung beobachtet wurde. In allen Triboscopies sind Bereiche mit lokal unterschiedlicher Reibung sichtbar. Während des Übergangs zwischen den beiden Reibungszuständen zeigt sich, dass der Übergang lokal geschieht und nicht auf der gesamten Messstrecke gleichzeitig. Während bei einer stabilen Messung mit geringem Reibungskoeffizienten praktisch keinerlei Änderung sichtbar ist, ist in der Übergangsmessung ein Absinken der Normalkraft sichtbar. Da die Mikrotribometerposition fest ist, liegt dieser Änderung eine beginnende Deformation der Oberfläche zugrunde. Mit der Veränderung der Oberfläche steigt auch die Lateralkraft. Bei hoher Reibung ist vor allem die Änderung im lateralen Kraftsignal auffällig, das nicht nur ansteigt, sondern auch nach wenigen Zyklen einen „verrauschten“ Eindruck macht. Dies ist ein Hinweis auf eine Stick-Slip Bewegung und/oder Abrasion.

In Abbildung 5.6 ist passend zur Abbildung 5.5 die mittlere Entwicklung des Reibungskoeffizienten über die Messdauer aufgetragen. Es ist auffällig, dass Messungen bei denen ein hoher Reibungskoeffizient beobachtet wurde, immer binnen etwa 100 Zyklen von einem niedrigeren Startwert aus ihren Grenzwert erreichen. Reibungen mit niedrigem Reibungskoeffizient starten, verglichen mit dem am Ende erreichten Reibwert, durchgängig bei einem höheren Reibungskoeffizienten und zeigen schon nach etwa 20 Zyklen ihren niedrigsten Wert. Als Begründung für die beobachteten Übergänge von niedriger zu hoher Reibung kommen prinzipiell mehrere Mechanismen in Frage. Eine Möglichkeit ist das Versagen einer Schicht, sodass sich das vermessene Reibungspaar ändert. Für diese Hypothese spricht, dass die niedrige Reibung fast ausschließlich am neu gewachsenen Teil der Muschel gefunden wird. Dies würde weiterhin bedeuten, dass das Periostracum sich unter natürlichen Bedingungen abnutzt und nicht mehr zum Schutz der Muschel benötigt wird. Eine weitere Möglichkeit für einen solchen Übergang ist eine Änderung des Verschleißmechanismus. Es wäre z.B. denkbar, dass die Prismenschicht unter dem Periostracum durch die zyklische Belastung mit der Zeit ermüdet und spröde bricht, sodass mit jedem Zyklus Energie in die Verschiebung der losen Bruchstücke dissipiert. Zwar wurde in keinem Anschliff der Muschelschalen eine zerstörte Schicht unter dem Periostracum gefunden, das diese Hypothese erhärten würde, dafür war das Periostracum oft durch einen Spalt von der Prismenschicht getrennt. Ein Präparationsartefakt kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Eine letzte Möglichkeit ist die Bildung eines sogenannten dritten Körpers (third body), der zwischen den Kontaktflächen liegt und somit zu einer neuen Materialpaarung im Experiment führt. Tatsächlich wurde

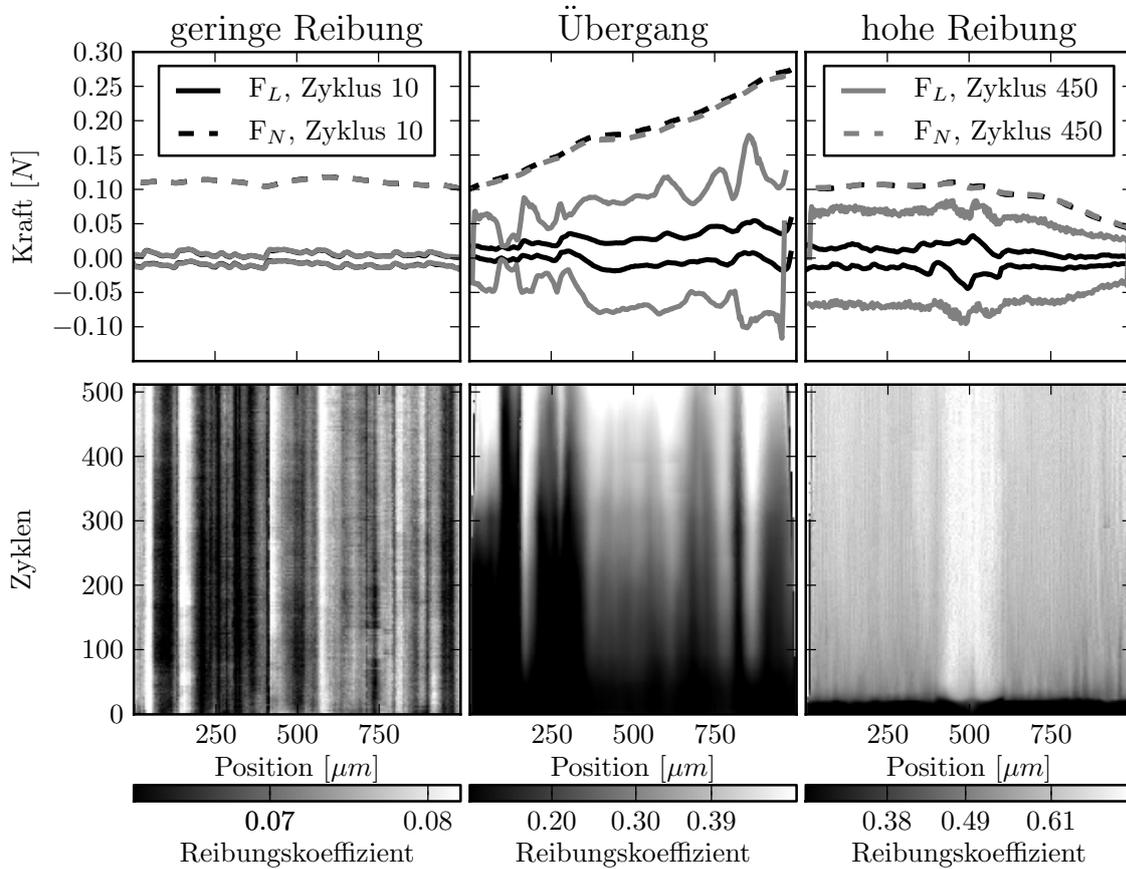


Abbildung 5.5: Exemplarische Triboscopies von Messungen auf trockenem Periostracum. Links ist eine Messung mit geringem Reibungskoeffizient dargestellt, die insbesondere auf dem jungen Teil der Muschel vorkommt. In der Mitte ist ein Übergang von tiefer zu hoher Reibung gezeigt, die Änderung ist ortsabhängig. Rechts ist eine Messung mit hoher Reibung, wie sie auf älterem Periostracum üblich ist, gezeigt. In den oberen Graphen sind die Kräfte jeweils der 10. und 450. Zyklus der Messung dargestellt. Alle Messungen wurden auf der gleichen Muschel durchgeführt. In allen Messungen sind leichte lokale Inhomogenitäten des Materials erkennbar.

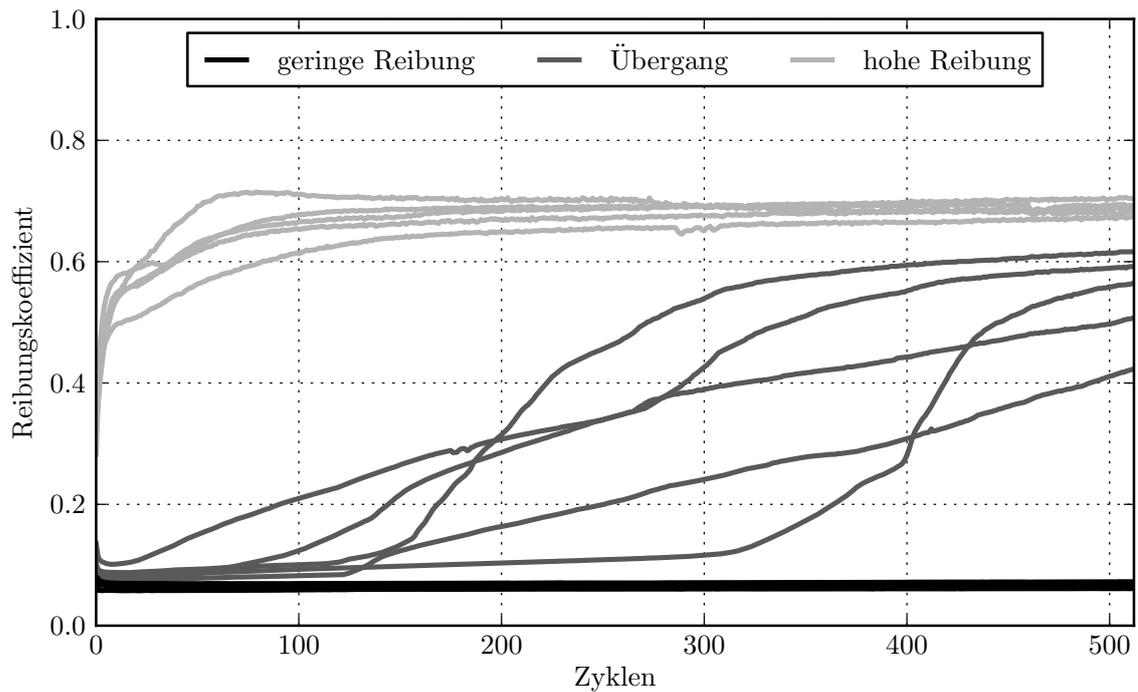


Abbildung 5.6: Jeweils fünf Messungen von verschiedenen Muscheln, die typische Reibungsmessungen auf trockenem Periostracum repräsentieren. Während der Verlauf des Übergangs zwischen niedrigem und hohem Reibungszustand nicht vorhersagbar verläuft, sind die Messungen bei stabilem, hohem bzw. niedrigen Reibungskoeffizienten gut reproduzierbar.

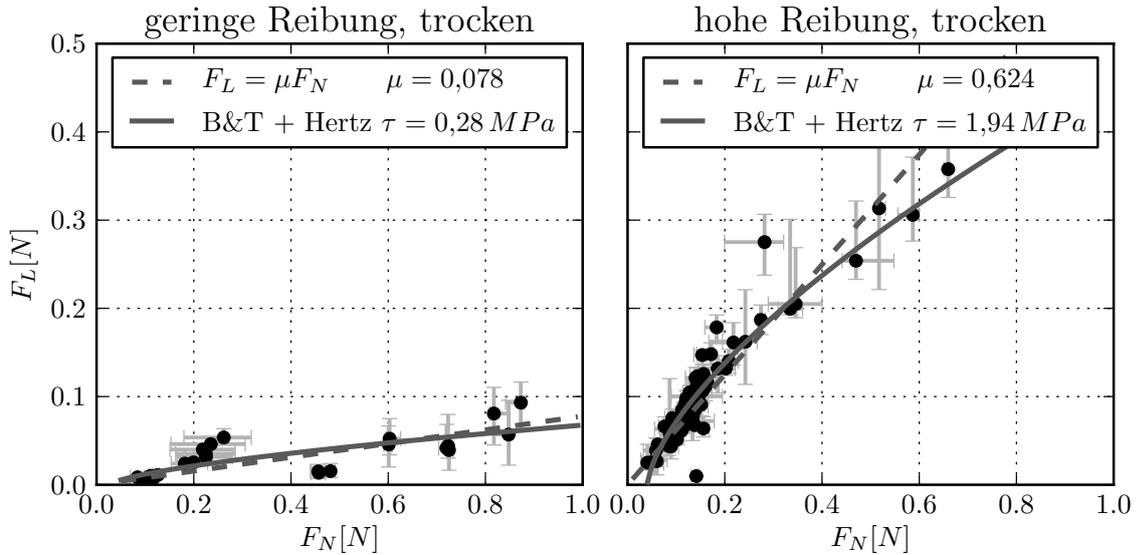


Abbildung 5.7: Die 0,5 Quantile (Mediane) über die Kräfte der letzten 20 Zyklen von allen Messungen auf trockenem Periostracum, die gegen Ende „stabil“ waren, also keinen Übergang gezeigt haben, sortiert nach gemessenem Reibungskoeffizienten. Die Fehlerbalken zeigen das 0,25 sowie das 0,75 Quantil an. Man sieht, dass zumeist ein hoher Reibungskoeffizient von etwa 0,624 gemessen wird, aber insbesondere am jungen Teil der Muschel auch eine geringere Reibung von 0,078 gefunden werden kann. Bei der Auswertung nach Bowden und Tabor mit Hertz’scher Kontaktmechanik finden sich Schersteifigkeiten von 0,28 MPa bzw. 1,94 MPa.

ein Materialübertrag auf die Kugel festgestellt (siehe Abbildung 5.9). Allerdings konnte beim Vergleich zwischen Messungen mit gereinigter und benutzter Kugel kein Einfluss auf den Reibungskoeffizienten gefunden werden. Der Belag liefert also keinen Beitrag zum gemessenen Reibungskoeffizient, könnte aber in Zusammenhang mit dem beobachteten Einlaufverhalten stehen. Unabhängig von der anfangs gemessenen Reibung (512 Zyklen) finden sich bei Langzeitexperimenten mit 8000 Zyklen, früher oder später, spontane oder graduelle Übergänge hin zu einem Reibungskoeffizienten von etwa 0,8. Dieser Reibungswert wird auch auf einer trockenen, mit Perchlorsäure freigelegten Prismenschicht gemessen.

In Abbildung 5.7 sind alle durchgeführten Messungen, die keinen Übergang zeigten zusammengefasst. Dazu wurden die Mediane über die gemessenen Kräfte der letzten 20 Zyklen gebildet und aufgetragen. Um die Streuung der Messwerte über die Messzyklen anzudeuten, wurden die Fehlerbalken mit den 0,25 und dem 0,75 Quantil dieser Daten eingetragen. Ursache der Streuung ist die Unebenheit der Oberfläche, sowie lokal unterschiedliche Reibungskoeffizienten, die Fehlerbalken zeigen hier also nicht eine Messunsicherheit an, sondern sollen ein Maß für die Streuung zwischen den einzelnen Messpunkten sein. Die gestrichelte Linie ist ein linearer Fit, basierend auf den ermittelten Medianen nach Amontons Gesetz (siehe Kapitel 1.1). Die alternative

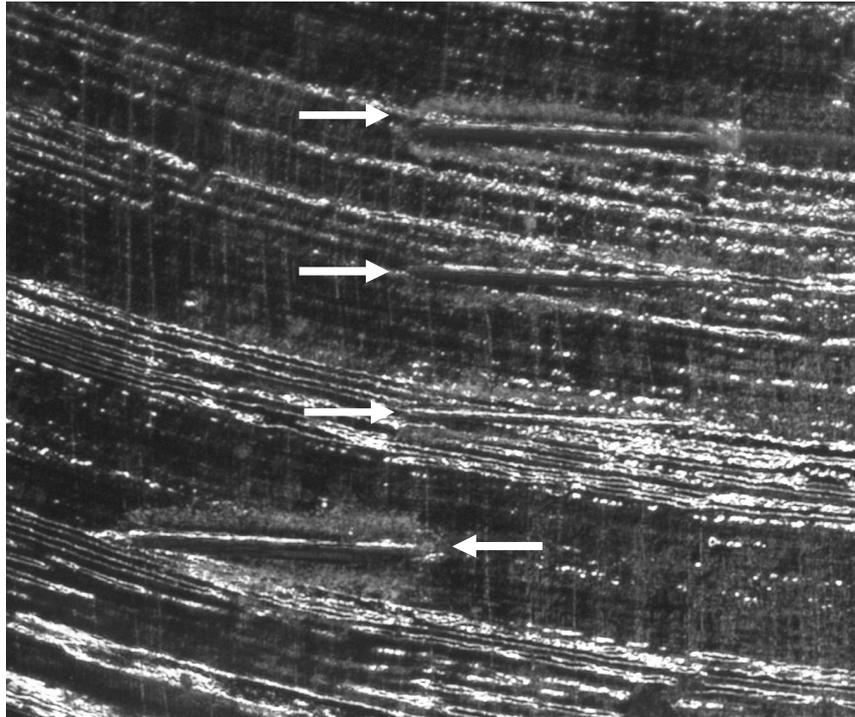


Abbildung 5.8: Vier Verschleißspuren von Langzeitmessungen mit 8000 Zyklen. Die oberste und die unterste Messung, die um 1 mm nach links versetzt ist, zeigen entlang der Spur Abriebpartikel. Jede Verschleißspur hat eine Länge von 1 mm.

Auswertung nach Bowden und Tabor ergab Schersteifigkeiten von 0,28 MPa für Messungen mit geringer Reibung und 1,94 MPa bei Messungen, die hohe Reibungskoeffizienten zeigten. Für die Bestimmung der Kontaktfläche wurde die Hertz'sche Kontaktmechanik (siehe Kapitel 1.2) und der aus den Nanoindentationsexperimenten gefundene Elastizitätsmodul für das Periostracum verwendet, die Poissonzahl wurde als 0,33 gewählt, was ein üblicher Wert für Polymere ist. Der Beitrag der Stahlkugel zum effektiven Elastizitätsmodul konnte vernachlässigt werden. Weiterhin wurde für die Anpassung ein Offset der Normalkraft zugelassen, der sich für geringe Reibung als 0,027 mN bzw. 0,041 mN bei hoher Reibung ergab. Diese Repulsion könnte der ungleichmäßigen Oberflächenform Rechnung tragen und wäre damit die Kraft, die durchschnittlich notwendig ist, um einen konformen Hertz'schen Kontakt zwischen Stahlkugel und Periostracum zu bilden.

Untersuchung von Verschleißspur und Reibkörper

Die Verschleißspuren auf der Muschel waren oft schwer im Mikroskop aufzufinden, da die schimmernde äußerste Schicht des Periostracums entlang der Anulli zur Lichthofbildung neigt. Insbesondere Messungen, die einen geringen Reibwert zeigten, waren so gut wie nicht sichtbar, weswegen hier kein Bild gezeigt ist. Die Messungen mit

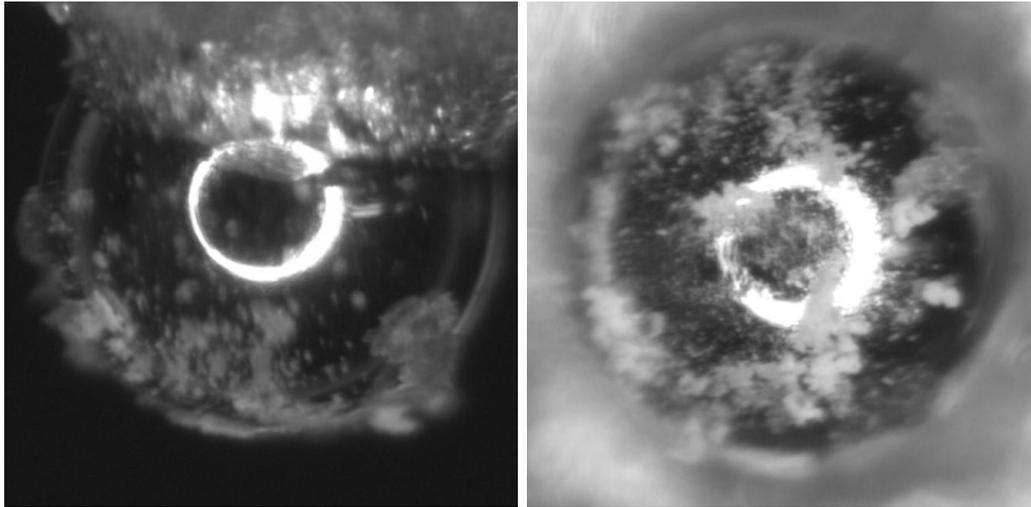


Abbildung 5.9: Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) eines in Trockenmessungen benutzten Gegenkörpers. Die Abriebpartikel kleben sowohl an der ehemaligen Kontaktstelle als auch an den Seiten. Ein Verschleiß der Kugel wird nicht beobachtet. Der immer sichtbare weiße Ring ist die Reflexion der Mikroskopbeleuchtung an der Stahlkugel. Die Kugel hat einen Durchmesser von $500\ \mu\text{m}$.

höherem Reibungskoeffizienten sind im Regelfall gut als Eindruck im Periostracum zu erkennen. Manche zeigen die freiliegende Prismenschicht in der tiefsten Stelle des Kratzers, andere erscheinen einfarbig ohne offensichtliches Schichtversagen. Die Verschleißspuren von vier Langzeitmessungen (8000 Zyklen) auf dem trockenen Periostracum sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Aufgrund der vielen Zyklen sind die Verschleißspuren besonders gut ausgeprägt. Alle Messungen zeigten nach dem Einlaufen einen Reibungswert von etwa 0,8. Entlang der obersten und untersten Spur erkennt man Abriebpartikel, während die übrigen beiden hauptsächlich als Deformation der Oberfläche erscheinen.

Diese Abriebpartikel finden sich ebenfalls an den Gegenkörpern und zeigen eine hohe Adhäsion. Ein besonders deutliches Beispiel dazu ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Bei Messungen auf der freiliegenden Prismenschicht wurden ebenfalls große Mengen weißer Abriebpartikel entlang der Verschleißspur gefunden. Die bräunlichen Abriebpartikel am Gegenkörper und entlang der Verschleißspuren sind wahrscheinlich eine Mischung aus Resten des Periostracums und der Prismenschicht.

Nanoindentation

Die Nanoindentationsexperimente verliefen unproblematisch und waren gut reproduzierbar. Aufgrund lokaler Unebenheiten und Unreinheiten auf der Muschel konnte es lokal zu abweichenden Messwerten kommen. Drei typische Eindrücke der kraftgesteuerten Indentation sind exemplarisch in Abbildung 5.10 gezeigt. Während der Haltezeiten in Kontakt ist ein viskoses Fließen der Probe beobachtbar. Die Messung

zeigt zusätzlich einen großen elastisch-plastischen Anteil, der sich auch in sichtbaren residualen Eindrücken bemerkbar macht. Da anders als im Kapitel 4 mit einer Berkovich Prüfspitze gearbeitet wurde, wurden während des Eindrucks hohe, lokale Spannungen erzeugt. Daher wäre das Auswerten der viskoelastischen Eigenschaften mit Sicherheit fehlerbehaftet und wird daher nicht quantitativ ausgeführt. Die im Nanoindenter vermessene Muschel wurde von der Wachstumskante an über mehrere Millimeter getestet, senkrecht zu den Anulli, d.h. von jung nach alt. Aus den jeweiligen Entlastungsprofilen wurde wie in Kapitel 1.3 beschrieben, der reduzierte Elastizitätsmodul sowie die Härte bestimmt. In Abbildung 5.11 sind diese Werte über die Position auf der Muschelschale aufgetragen. Im geringen Lastbereich konnte weder ein Einfluss der verwendeten Kraft bzw. der Eindringtiefe, noch der Position auf der Muschel festgestellt werden. Da die Eindringtiefen deutlich kleiner sind als die Dicke des Periostracums, ist sichergestellt, dass die Prismenschicht keinen Einfluss auf die Messwerte hat. Der Elastizitätsmodul des trockenen Periostracums ergibt sich im Mittel zu $(8,10 \pm 3,08)$ GPa und ist damit für ein Polymer extrem hoch. Der Mittelwert der Härte über diese Messungen ist $(0,35 \pm 0,13)$ GPa.

Bei den Nanoindentationsexperimenten mit hohen Lasten, die nicht gezeigt sind, finden sich Abweichungen von den zuvor gefundenen Werten. Optische Bilder dieser Eindrücke zeigen ein asymmetrisches Eindrucksprofil, das durch die ungleichmäßige Oberflächentopographie verursacht wurde. Allerdings geht die automatisierte Auswertung von einer flachen Probe aus, sodass eine falsche Kontaktfläche berechnet wird. Da die Kontaktfläche in der Berechnung der Härte und des Elastizitätsmoduls berücksichtigt wird, ist das abweichende Ergebnis wahrscheinlich kein Effekt der darunterliegenden Prismenschicht, sondern ein Artefakt der automatisierten Auswertung.

5.4.2 Messungen in Salzwasser

Reibungsmessungen

Die Messungen in Salzwasser zeigten ein deutlich abweichendes Ergebnis von den Trockenmessungen. Im Regelfall lag ein Reibungskoeffizient von 0,38 vor, wenngleich einige wenige Messungen auch einen geringeren Reibungskoeffizienten ergaben. In Abbildung 5.12 ist eine Triboscopy gezeigt, die eine übliche Nassmessung darstellt. Nach einem Einlaufen über etwa 100 Zyklen entstehen Zonen mit lokal erhöhter Reibung. Die lokale Verteilung dieser Zonen ist von Messung zu Messung stark unterschiedlich. Manche Experimente wurden im trockenen Zustand gestartet und während der laufenden Messung wurde Salzwasser zugegeben. Der Effekt des Wassers auf die Reibungsmessung tritt binnen weniger Sekunden ein. Unabhängig ob zuvor ein hoher oder geringer Reibungskoeffizient gemessen wurde, ändert sich der gemessene Reibwert auf etwa 0,38. Es liegen allerdings nicht genug Messungen vor, um diese Beobachtung zweifelsfrei zu bestätigen, denn obwohl der Effekt interessant erscheint, spielt er in der Natur vermutlich keine entscheidende Rolle, da die Muschel nur im Wasser abrasiven Partikeln ausgesetzt ist.

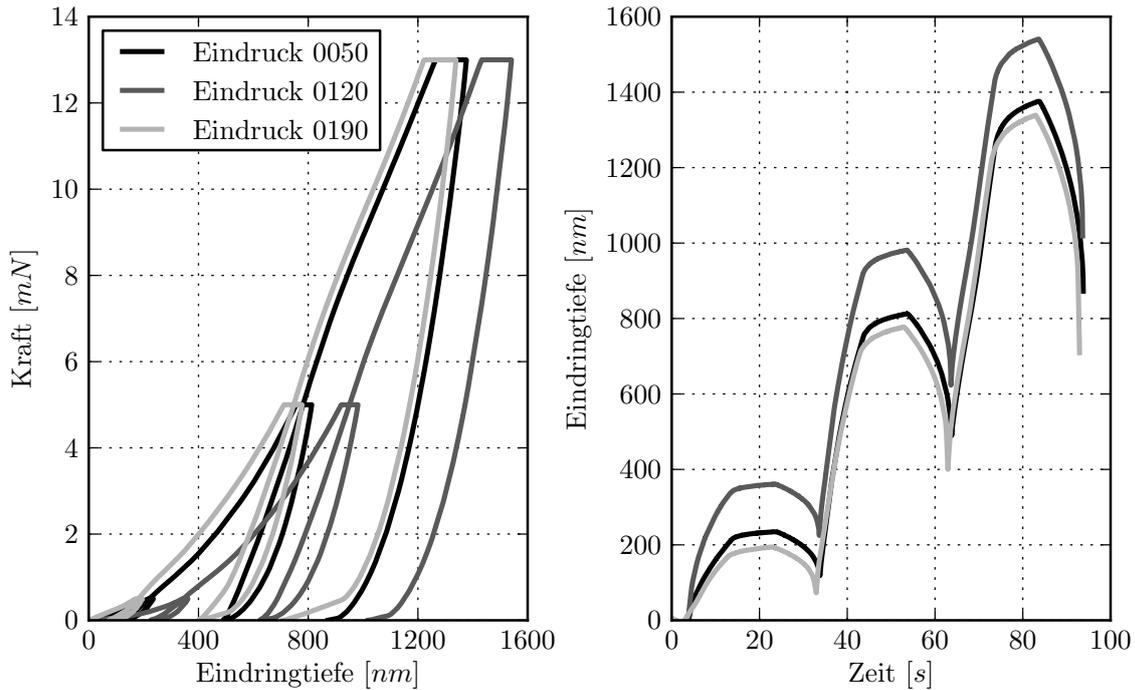


Abbildung 5.10: Einige Eindrücke auf dem trockenen Periostracum, gemessen mit einer Berkovich Spitze im Nanoindenter. Die Messungen sind gut reproduzierbar. Während der Haltezeit in Kontakt ist ein viskoses Fließen sichtbar.

In Abbildung 5.13 ist die mittlere Entwicklung des Reibungskoeffizienten für einige Messungen unter Wasser gezeigt. Alle gezeigten Kurven haben ein Einlaufen gemeinsam, währenddessen sie sich einem stabilen Reibungskoeffizienten annähern. Verglichen mit den Trockenmessungen (Abbildung 5.6) ist jedoch auffällig, dass die Graphen weniger glatt sind, was normalerweise ein Zeichen von Verschleiß ist. Eine anschließende Untersuchung der Schalen im Lichtmikroskop zeigt jedoch keine eindeutigen Spuren von den Experimenten. Während eines Langzeitexperiments über 16000 Zyklen konnte dieses Verhalten weiterhin beobachtet werden, der Reibungskoeffizient blieb bei dieser Messung stabil bei einem Wert von etwa 0,45. Der Wert für Messungen auf der nassen Prismenschicht wurde hingegen als 0,37 bestimmt.

In Abbildung 5.14 sind sämtliche unter Wasser durchgeführten Experimente analog zu den Trockenmessungen in Abbildung 5.7 aufgetragen. Der Fit wird nicht etwa durch die Messungen bei $F_N = 0,5 \text{ N}$ dominiert, sondern durch die 74 Messungen zwischen 0,01 N und 0,2 N. Die Messungen bei höherer Normalkraft motivieren zusätzlich, dass der Fit nach Amontons Gesetz hier tatsächlich zutreffend ist, während, anders als bei den Trockenmessungen ein Fit nach Bowden und Tabor unter Ausnutzung Hertz'scher Kontaktmechanik, nicht erfolgreich war. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass sich die Kontaktfläche nicht mehr signifikant mit steigender Normalkraft ändert.

Die Überwachung des Meerwassers im Experiment zeigt wie erwartet eine Zunahme der Osmolarität. Die Salzwasserlösung hat anfänglich eine Osmolarität von

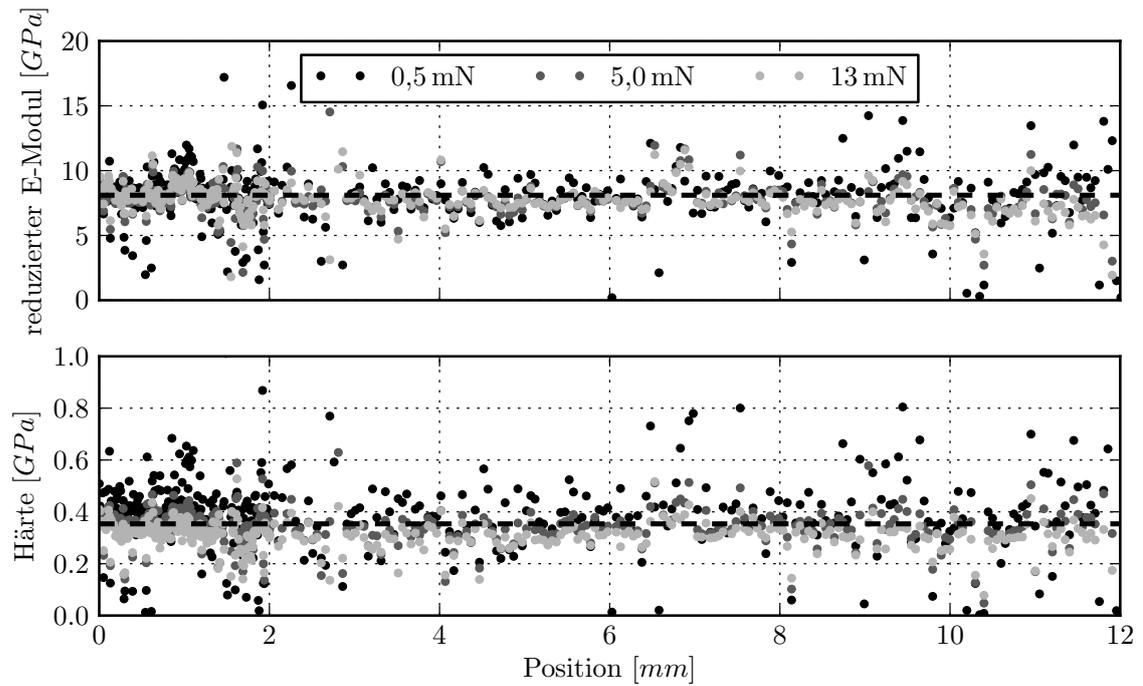


Abbildung 5.11: Reduzierter Elastizitätsmodul und Härte des trockenen Periostracums, bestimmt aus den kraftgeregelten Nanoindentationsexperimenten. Die schwarze, gestrichelte Linie gibt jeweils den Mittelwert der Messwerte an, für den E-Modul 8,101 GPa bzw. 0,35 GPa für die Härte. Es wurde senkrecht zu den Anulli gemessen, rechts ist der jüngste Teil der Muschel. Es sind weder Alterungseffekte noch signifikante lokale Unterschiede entlang der Schale feststellbar.

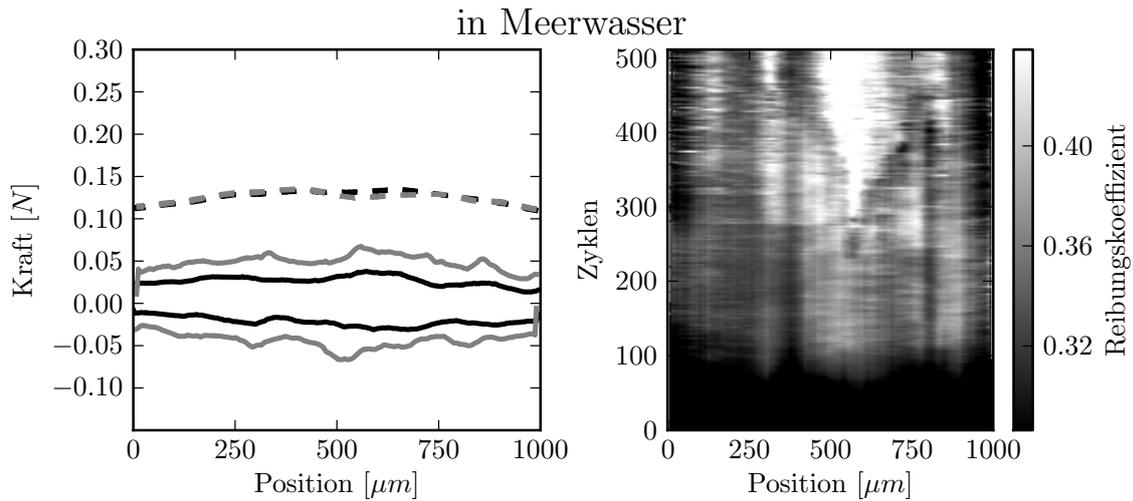


Abbildung 5.12: Exemplarische Triboscopy einer Messung auf dem nassem Periostracum. Nach etwa 100 Zyklen bilden sich lokal Stellen höherer Reibung aus. Die höhere Reibung geht mit einer leichten Vertiefung der Oberflächentopographie einher, wie in den links gezeigten Ausschnitten der Kräfte ersichtlich ist. Die Markierung der Linien im linken Graphen ist analog zu Abbildung 5.5.

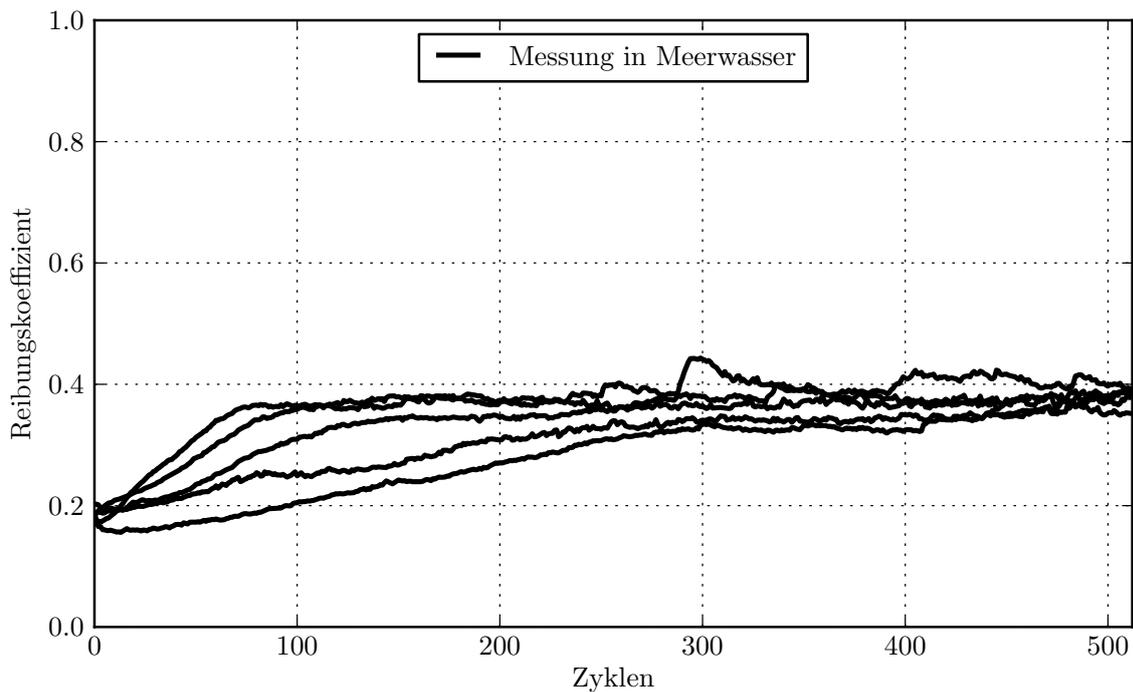


Abbildung 5.13: Fünf typische Reibungsmessungen auf nassem Periostracum in Salzwasser. Das mittlere Niveau des Reibungskoeffizienten ist nicht so gleichmäßig, wie bei den Trockenmessungen, aber dennoch von Messung zu Messung gut reproduzierbar.

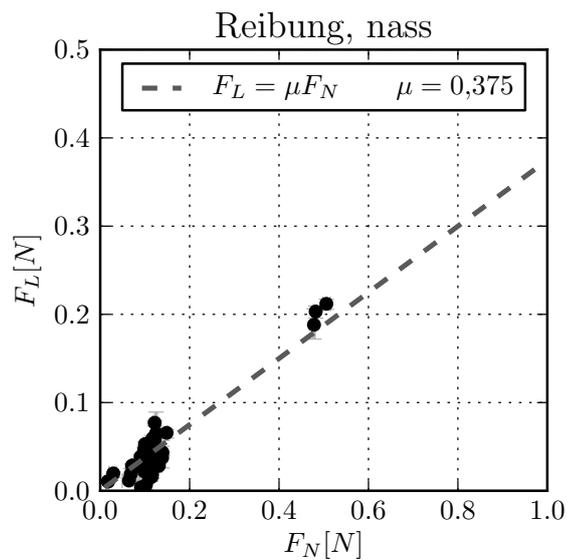


Abbildung 5.14: Die 0,5 Quantile (Mediane) über die Kräfte der letzten 20 Zyklen von allen Messungen auf nassem Periostracum. Die Fehlerbalken zeigen das 0,25 sowie das 0,75 Quantil an. Im Regelfall wird ein Reibungskoeffizient von etwa 0,375 gemessen, unabhängig von der Position auf der Muschel. Die Streuung der Mediane der Einzelmessungen ist größer als bei den Trockenmessungen. Ein Fit nach Bowden und Tabor konvergiert in diesem Falle nicht.

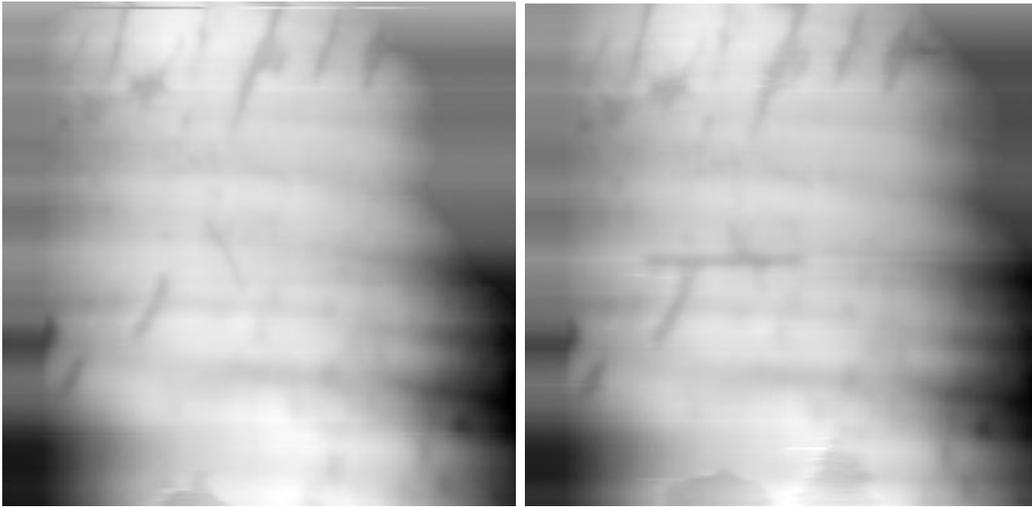


Abbildung 5.15: Topographiebilder einer Muschelschale unter Wasser, links vor dem mikrotribologischen Experiment, rechts danach. Das Reibungsexperiment war das Langzeitexperiment mit 16000 Zyklen. Die lokale Deformation der Oberfläche ist im Vergleich gut sichtbar und hat eine Tiefe von etwa $10\ \mu\text{m}$. Die Kantenlänge der Bilder ist $3\ \text{mm}$, die Höhenskala geht über $660\ \mu\text{m}$.

$0,89\ \text{Osmol/kg}$, und steigt linear mit etwa $7,5\ \text{mOsmol/kg h}$. Bei abgedecktem Reservoir, abgesehen vom notwendigerweise freiliegenden Messbereich, wurden Steigungen von $3,6\ \text{mOsmol/kg h}$ erreicht. Ein Einfluss der Salzkonzentration auf Messungen, die am selben Tag aufgenommen wurden kann somit mit guter Näherung ausgeschlossen werden.

Untersuchung von Verschleißspur und Reibkörper

Die Reibspuren nach einer Messung unter Wasser waren im Mikroskop, wie schon erwähnt, nicht zweifelsfrei auffindbar. Um eine eventuelle Beschädigung des Periostracums unter Wasser dennoch nachzuweisen, wurde das Mikrotribometer zum Abtasten der Oberfläche verwendet. Dies ist ein Vorteil des MuScaT, handelsübliche Tribometer haben nicht die Möglichkeit die Proben topographie zu messen. Da die Reibspur nach dem Trocknen nicht mehr auffindbar ist, ist dies die einzige Möglichkeit sie zu vermessen. Die Reibspur der Langzeitmessung ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Der Vergleich der Stelle vor und nach der Messung gibt Aufschluss über die Deformation der Oberfläche. Selbst nach 16000 Zyklen konnte nur eine Vertiefung von etwa $10\ \mu\text{m}$ festgestellt werden. Da eine Messvorschrift mit vorherigem und nachherigem Abtasten der Oberfläche sehr zeitaufwändig ist, konnte sie nicht regelmäßig angewendet werden.

Die Untersuchung der Gegenkörper im optischen Mikroskop zeigt einen dichten Belag aus augenscheinlich metallischen Splittern auf der Kugeloberfläche. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Als Quelle für diese Verunreinigung kommt nur der

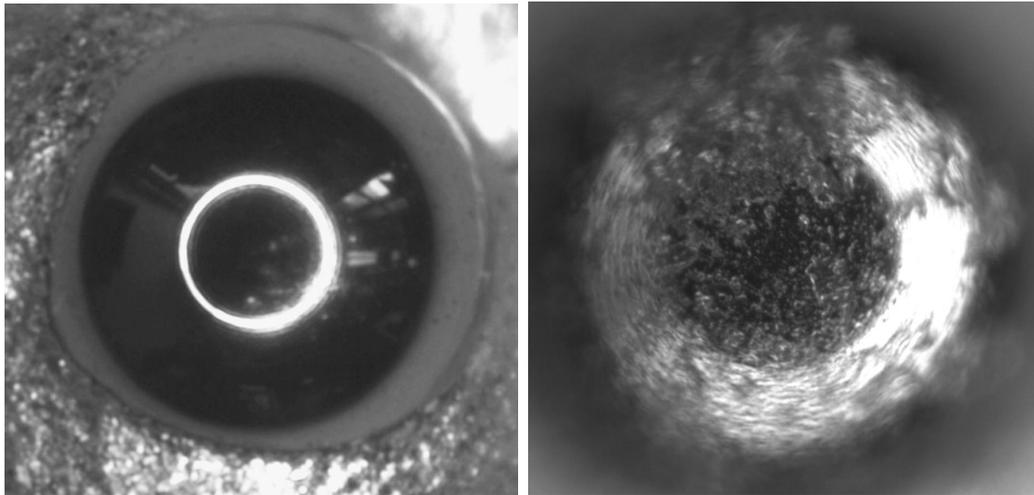


Abbildung 5.16: Der Gegenkörper der Tribometermessung nach dem Kleben (links) und nach diversen Unterwassermessungen (rechts). Das Edelmetall aus dem Kleber setzt sich offenbar auf dem Gegenkörper ab. Auf der Muschelschale wurden keine Ablagerungen gefunden. Der weiße Ring der links im Bild auf der Kugel sichtbar ist, ist die Reflexion der Beleuchtung des Mikroskop. Die Kugel hat einen Durchmesser von 500 μm .

Epoxidkleber in Frage, der mit Edelmetallpulver versetzt ist, um leitfähig zu sein. Diese Metallteile konnten nicht auf der Muscheloberfläche gefunden werden. Der Vergleichsversuch auf der chemisch freigelegten Prismenschicht unter Wasser zeigte trotz sehr ähnlicher Reibungskoeffizienten ein gänzlich anderes Abriebsverhalten. Sowohl der Gegenkörper als auch die Prismenschicht wurden abgenutzt, die Abriebpartikel der Stahlkugel finden sich als Rost sowohl am Rand der Reibspur als auch abseits der Kontaktfläche auf der Kugel.

Nanoindentation

Die Nanoindentationsversuche unter Wasser waren in der Ausführung schwieriger als die am trockenen Periostracum. Zum einen ist das Wasser eine Störung für das Messsystem. Zum anderen änderten sich die mechanischen Eigenschaften des Periostracums extrem, sodass von 100 Messungen 55 aussortiert werden mussten, da im Verlauf der Messung der maximale Verfahrweg erreicht wurde. Es wurden sämtliche Messungen aussortiert, die aufgrund von Drift frühzeitig entlastet werden mussten oder die gewählte Zielkraft nicht erreichten. Nur die verbliebenen Messungen wurden weiter untersucht. In Abbildung 5.17 ist an drei Indentationsexperimenten der Verlauf des Versuchs unter Wasser dargestellt. Im Vergleich zu den Trockenmessungen fällt sofort auf, dass das viskose Kriechen wesentlich stärker ausgeprägt ist. In der übersichtlichen Darstellung aller Eindrücke in Abbildung 5.18 ist erkennbar, dass die aus den Indentationsexperimenten abgeleiteten Materialparameter reproduzierbar unter denen für die Trockenmessungen liegen. Die Messungen sind im Falle dieser

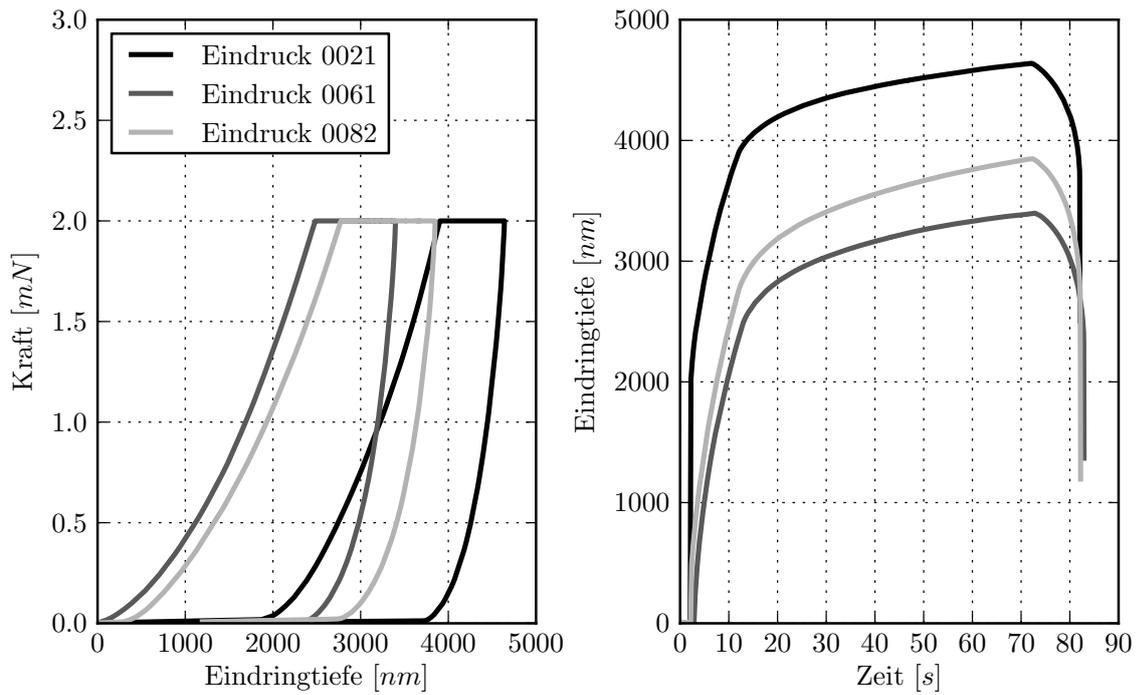


Abbildung 5.17: Drei exemplarische Eindrücke auf nassem Periostracum, unter Wasser gemessen. Der viskose Anteil der Messung ist sehr hoch.

Messreihe nicht in einer Linie von jung nach alt angeordnet, sondern in einem quadratischen Raster. Der reduzierte Elastizitätsmodul des Periostracums ist mit $(0,21 \pm 0,05)$ GPa um mehr als eine Größenordnung kleiner als im trockenen Zustand. Ebenso verhält es sich mit der Härte $(5,45 \pm 2,34)$ MPa.

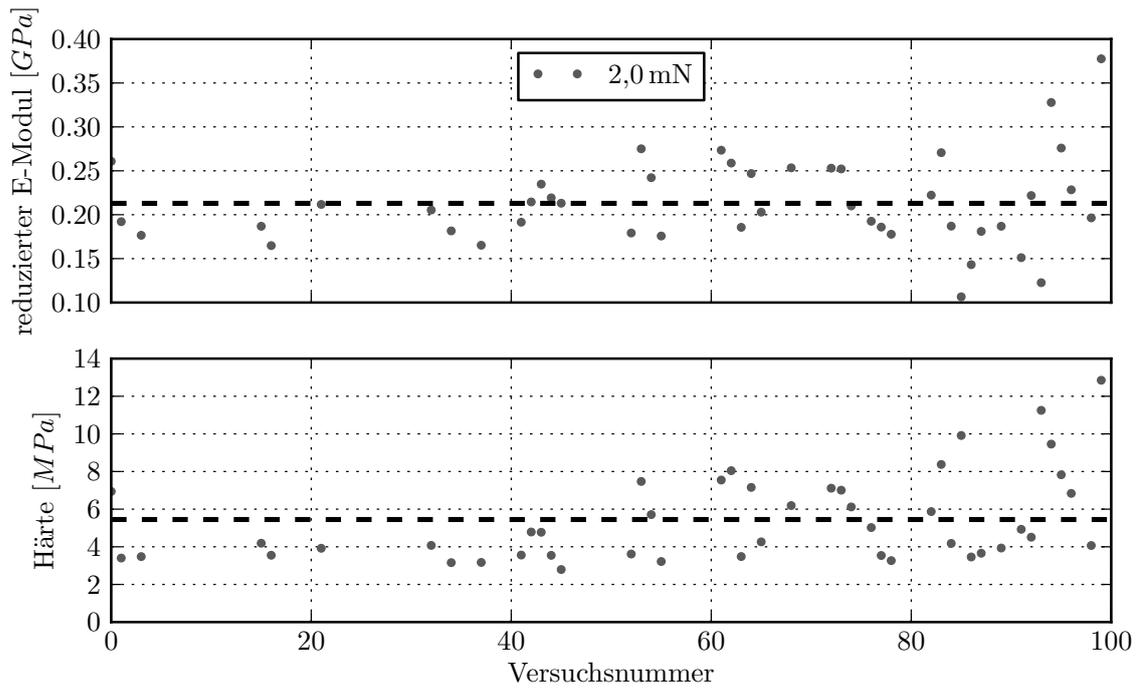


Abbildung 5.18: Übersicht über die Eindrücke auf dem nassen Periostracum. Der reduzierte Elastizitätsmodul 0,21 GPa sowie die Härte 5,45 MPa sind deutlich niedriger als im trockenen Fall. Da im trockenen Zustand eine Ortsunabhängigkeit der Messung gefunden wurde, sind die Messpunkte in diesem Fall in einer 10 x 10 Matrix angeordnet.

5.5 Diskussion

5.5.1 Erkenntnisse aus den Messungen

Die Messungen am Periostracum der Miesmuschel ergaben, abgesehen von wenigen Ausreißern, insgesamt gut reproduzierbare Ergebnisse. Die Reibungsmessungen auf dem trockenen Periostracum sind geprägt durch Schichtversagen, dessen vermuteter Mechanismus in Abbildung 5.19 schematisch dargestellt ist. Eine oberste Schicht mit geringem Reibungskoeffizienten von 0,078 nutzt sich mittelfristig ab, danach dominiert eine Schicht mit einem Reibungskoeffizienten von 0,624 die Messung. Diese Schicht wird vor allem plastisch aus der Verschleißspur gedrängt, bis die Prismenschicht abrasiv bei einem Reibungskoeffizienten von 0,8 angegriffen wird. Die Nanoindentationsexperimente zeigen keinen Hinweis auf eine diskrete, erste Schicht, die im Reibungsexperiment einen niedrigen Reibungskoeffizienten zeigen könnte, was entweder bedeuten kann, dass sie sehr dünn ist, oder dass keine der Nanoindentationen auf eine solche Schicht gestoßen ist. Es ist somit außerdem nicht auszuschließen, dass die anfänglich beobachtete geringe Reibung auf die strukturelle Integrität des Periostracums zurückzuführen ist. In diesem Fall würde die wiederholte Belastung lokal zu einer Ermüdung der Schicht führen, bis es zu einer plastischen, permanenten Deformation kommt, die im Reibungsexperiment wiederum zu einem erhöhten Reibungskoeffizienten führen kann. Es ist außerdem möglich, dass die Reibung in den niedrigen Reibungsbereichen mit der von Dunachie [115] hin und wieder zwischen Haftepithel und äußerster Schicht gefundenen Zwischenschicht beeinflusst wird.

Würde man die gefundenen Werte für Härte und E-Modul in die sogenannte Ashby-Map (Auftragung Härte gegen Elastizitätsmodul) aus [119], Fig. 3a eintragen, läge das Periostracum mittig im Dentin. Die Autoren, die sich nach eigener Aussage mit Abrieb und Verschleiß beschäftigen, merken korrekterweise an, dass die Reibung an natürlichen Systemen fast nie gemessen wird. Da die Bruchzähigkeit bei harten Materialien oft ein gutes Maß für die Verschleißfestigkeit ist, tragen die Autoren stattdessen Elastizitätsmoduli, Härten und die daraus ableitbaren Größen zu Übersichtskarten zusammen. Der Schutzmechanismus des Periostracums, der erst im hydrierten Zustand funktioniert, wird durch solche Auftragungen allerdings nicht erfasst.

Die Immersion in Salzwasser ändert die mechanischen Eigenschaften des Periostracums deutlich. Die Unterschiede in der Reibung entlang der Muschelschale verschwinden vollkommen und es wird ein Reibungskoeffizient von 0,375 gemessen. Auf der blanken Prismenschicht unter Wasser wurde ebenfalls ein Reibungskoeffizient von 0,37 ermittelt, allerdings war der Verschleißmechanismus vollkommen verschieden. Da die Verschleißspuren nach dem Trocknen der Muschel nicht mehr sichtbar waren, ist davon auszugehen, dass das Periostracum nicht permanent beschädigt wurde. Aus den Nanoindentationsexperimenten unter Wasser geht hervor, dass das Periostracum extrem weich wird. Dennoch verhindert die Anwesenheit des Periostracums äußerst effektiv den Abrieb der Prismenschicht, ohne selbst zu versagen. Auf welche Weise

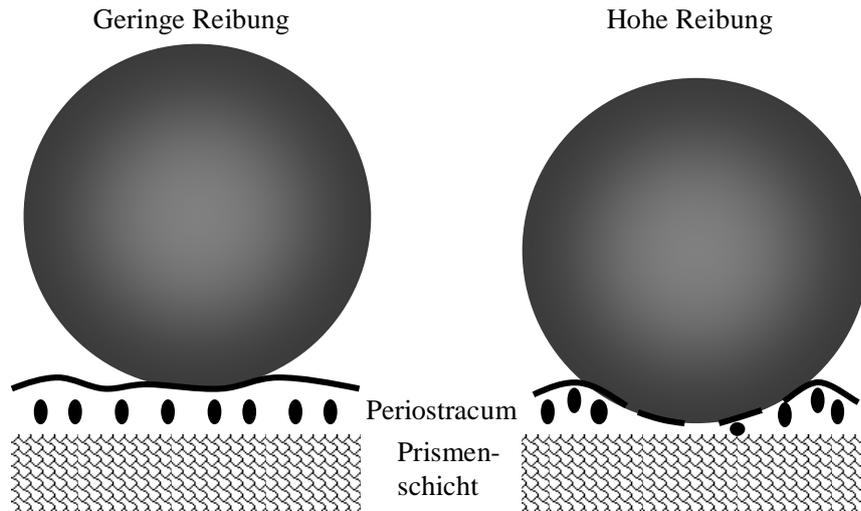


Abbildung 5.19: Möglicher Trockenverschleißmechanismus des Periostracums. Anfangs zeigt sich ein geringer Reibungskoeffizient aufgrund der intakten obersten Schicht. Mit der Zeit ermüdet das Haftepithel und wird plastisch zur Seite verschoben, sodass die oberste Schicht einreißt. Dies setzt sich fort bis die Stahlkugel die Prismenschicht abrasiv angreift.

genau das Periostracum dies verhindert, konnte nicht abschließend geklärt werden. Es ist möglich, dass das im Inneren lokal gebundene Wasser des Periostracums nicht schnell genug aus der Kontaktfläche verdrängt werden kann, sodass gewissermaßen auf einem Wasserkissen gemessen wird. Es ist denkbar, dass die Vakuolen als Wasserpolster dienen. Ob, und wie sehr der in der Nanoindentation als Viskosität beobachtete Effekt des nassen Periostracums zu diesem Schutz beiträgt, kann jedoch nur durch geschwindigkeitsabhängige Untersuchungen festgestellt werden, die nicht durchgeführt wurden, um den Parameterraum in Anbetracht der Komplexität der Probe in einem sinnvollen Rahmen zu halten. Es gibt mittlerweile gut funktionierende Ansätze zur Modellierung und Messung von Reibung auf viskosen Hydrogelen [120], sodass sich diese etablierten Methoden modifizieren und anwenden ließen. Da die Muschel vor allem im Wasser abrasiven Partikeln ausgesetzt ist, ist es nicht verwunderlich, dass das Periostracum im nassen Zustand besonders widerstandsfähig ist. Die Versuche auf der nassen Prismenschicht zeigen zwar einen hohen Abrieb, aber die Tatsache, dass ein eher weicher Kristall eine Edelmetallkugel abreibt ist ein eindrucksvoller Hinweis auf die Beständigkeit der Prismenschicht selbst, sobald das Periostracum lokal abgenutzt ist.

Sowohl bei trockenen wie auch bei Experimenten unter Wasser konnte kein Einfluss des entstehenden Belages am Reibkörper auf die Messung festgestellt werden. Während keines der Experimente konnte ein Alterungseffekt des organischen Periostracums festgestellt werden. Da sämtliche anderen Autoren, die sich mit Reibung

von Muscheln beschäftigten, nicht das Periostracum vermessen haben, gibt es keine Vergleichswerte. Die einzige sinnvolle Messung des Verschleißes der äußeren Muschelschale [112] wurde mit drei Gewichtsprozent Wasser im Sandbecken ausgeführt, was dem trockenen Reibungsfall entsprechen dürfte. Da im Trockenfall wie auch im Nassfall das Verschleißvolumen nicht untersucht wurde, kann auch hier kein Vergleich gezogen werden. Dabei ist anzumerken, dass bei einem Vergleich zwischen verschiedenen biologischen Arten aufgrund der Ergebnisse verschiedener Messmethoden nicht mit belastbaren Aussagen zu rechnen ist.

5.5.2 Reflexion der Messroutine

Die hier durchgeführten Messungen haben den Vorteil, dass die Präparation minimal ist, sodass möglichst wenige Artefakte durch vorbereitende Maßnahmen verursacht werden. Der Einsatz des MuScaT erlaubte den Einbau einer Wanne, das Messen in Salzwasser, das Abbilden der Probe nach erfolgtem Experiment und natürlich das Messen auf einer nicht flachen Oberfläche, was die Untersuchungen überhaupt ermöglichte.

Auf allen Muscheln konnten lokale Verunreinigungen gefunden werden, die gelegentlich auch mitvermessen wurden. Bei einer technischen Probe wäre dies ein vermeidbarer Fehler, bei einer natürlich gewachsenen Oberfläche erscheint es jedoch sinnvoll, solche Stellen bewusst mit einzuschließen. Ebenso ist es bei natürlichen Proben unumgänglich, eine Vielzahl verschiedener Individuen zu vermessen. Allerdings ist die Vorbehandlung der Muschelschalen durch den Großhändler unbekannt. Es ist sogar wahrscheinlich, dass die Muscheln vor dem Verkauf mechanisch gereinigt wurden, um einen höheren Preis zu erzielen. Das frühere Vorhandensein eines Biofilms kann dennoch größtenteils ausgeschlossen werden, da Miesmuscheln sich auf chemischem Weg gegen ein Überwachsen verteidigen [117]. Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass mit ausreichend vielen Messungen auf mehreren verschiedenen Miesmuscheln sichere Aussagen über *Mytilus* sp. getroffen werden konnten.

Ein weiterer Kritikpunkt ist, dass eine Stahlkugel kein in der Natur vorkommender Verschleißpartner für eine Muschel ist. Dass dennoch Stahlkugeln verwendet wurden liegt vor allem an deren Verfügbarkeit. Genau wie Sand in der Natur unterliegt die Stahlkugel während der Messung keinem Verschleiß, sodass, wie für die Untersuchungen beabsichtigt, nur der Verschleiß der Muschelschale beobachtet wird. Der Einsatz von SiO₂ Kugeln wäre zwar wünschenswerter gewesen, um eine Aussage über die Gleitreibung des Sandes auf der Muschelschale zu treffen, jedoch sind solche Kugeln nicht erhältlich. Die Verschmutzung der Kugel mit Metallpartikeln aus dem Epoxidkleber war natürlich nicht beabsichtigt, aber da sich Metalle im Regelfall in nicht geschmierten Reibungsexperimenten ähnlich verhalten, ergab sich gerade wegen der Verwendung von Stahlkugeln kein größeres Problem.

Abschließend stellt sich die Frage, ob es sinnvoll ist, Gleitreibung zu messen, oder ob in der Natur eher Rollreibung, Wälzreibung und Stoßreibung eine Rolle spielen. Shipway [121] beschreibt den Übergang zwischen Rollreibung und Gleitreibung

freibeweglicher Partikel in Abhängigkeit ihres Impulses, der Substrathärte und einiger weiterer Parameter. Da die Härte des Periostracums unter Wasser sehr niedrig ist, motiviert Gleichung 10 dieser Veröffentlichung, dass Gleitreibung zwar stattfinden kann, jedoch Rollreibung bevorzugt auftreten wird. Die wirkenden Kräfte in einer brechenden Welle bzw. unter Wasser sind allerdings unbekannt und sehr variabel, sodass auch Gleitreibung nicht ausgeschlossen werden darf. Es ist einleuchtend, dass die Muschel evolutorisch getrieben die Gleitreibung unterdrückt, da sie üblicherweise zu starkem Verschleiß führt. Insgesamt kann also festgehalten werden, dass das Messen der Gleitreibung im nassen Fall durchaus sinnvoll ist, da damit der ungünstigste Fall für die Muschel getestet wurde.

Weiterführende Messungen sollten einen oxidischen Gegenkörper benutzen und die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibung und des Verschleißes messen, da sich die Viskoelastizität des Periostracums im Verlauf dieser Untersuchungen als wichtige Größe herauskristallisiert hat. Selbst gezüchtete Muscheln sollten ein definiert sauberes, unbeschädigtes Periostracum zeigen, sodass die Vorgeschichte der Muschel keinen Einfluss auf die Messung hat.

5.6 Zusammenfassung

Zum ersten Mal wurden Reibungskoeffizienten des Periostracums berichtet und somit der allgemein als mechanisch unbedeutend abbeschriebene Teil der Schale untersucht. Dabei wurden sowohl das Abriebverhalten als auch die mechanischen Eigenschaften im trockenen und nassen Zustand detailliert beschrieben. Es wurde insbesondere auf dem jungen Teil des Periostracums ein geringer Reibungskoeffizient von 0,08 gefunden, der mit der Zeit zu einem höheren Reibwert von 0,62 ansteigt. Nach langer Messzeit ändert sich der Reibungskoeffizient auf 0,8, der auch für die blanke Prismenschicht gefunden wird. Das Periostracum hat im getrockneten Zustand einen reduzierten Elastizitätsmodul von 8,01 GPa und eine Härte von 0,35 GPa. Das nasse Periostracum zeigt einen Reibwert von 0,38 und bleibt selbst bei lang andauernder Belastung insgesamt intakt. Der Elastizitätsmodul im nassen Fall liegt bei nur 0,21 GPa und die Härte verringert sich auf 5,5 MPa. Es konnte gezeigt werden, dass das Periostracum der Miesmuschel, anders als allgemein angenommen, einen signifikanten Beitrag zum Schutz der Muschel vor Abrasion leistet.

Die Tatsache, dass eine dünne, weiche Schicht einen solch guten Schutz vor Abrasion bietet, bringt mögliche Implikationen für technische Anwendungen mit sich. Normalerweise ist eine kratzfeste Schicht besonders hart, um eine Beschädigung zu vermeiden. In diesem Fall scheint vor allem das Rückfließen der viskoelastischen Schicht dominant zu sein, wie es als „Selbstheilung“ im Kapitel 4 diskutiert wurde. Mit den Untersuchungsmethoden aus diesem Kapitel könnten sich Materialparameter für dünne, kratzfeste Kunststoffschichten finden lassen, die bei Brillen, Autos und vielen anderen Gebieten Anwendung finden könnten. Die Miesmuschel zeigt, wie Widerstand gegen Verschleiß und Schutz vor Bewuchs in einer einzigen, dünnen Schicht kombiniert werden können, solche Materialien werden seit Jahren als „Smart

Materials“ bezeichnet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Projekte

Anhand der vorgestellten Projekte kann die gelungene Umsetzung des MuScaT belegt werden. Durch Ausnutzung der Stärken, nämlich die Vielseitigkeit und Produktivität des Aufbaus wurden Messungen möglich, mit einem Mehrwert für den jeweiligen Bereich, insbesondere im Vergleich zur Benutzung von Einzelgeräten.

Nicht alle erfolgreich bearbeiteten Projekte konnten in die vorliegende Arbeit aufgenommen werden. In Kooperation mit Holger Strauss (Mc Gill University, Kanada) wurde an Tribofilmen von Diamond Like Carbon Beschichtungen gearbeitet. Bei den Untersuchungen des Tribofilms mit Hilfe des AFMs konnten lokale Feinstrukturen gefunden werden, die vermutlich in Zusammenhang mit der sp^3 bzw. sp^2 Hybridisierung stehen, eine entsprechende Veröffentlichung ist in Vorbereitung. Mit Timo Hakala (VTT, Finnland) wurde an Tribosystemen geforscht, bei denen ein Stahl-Stahl Kontakt mit in Wasser gelösten Hydrophobinen geschmiert wurde. Mit Florian Krämer (Universität Saarbrücken, Deutschland) wurden die Möglichkeiten zur Schmierung durch eine beidseitig offene nanoporöse Aluminiumoxidmembran untersucht. Es wurden verschiedene Verschleißmechanismen auf beiden Seiten der Membran, sowie Tribofilmbildung unter Wassereinfluss festgestellt, auch hier ist eine Veröffentlichung in Vorbereitung.

Reibungsmessungen auf graphenisierten Substraten

Der Hauptbeitrag zur Reibung in mikrotribologischen Messungen zwischen Rubin und graphenisiertem SiC ist die Kontaktfläche zwischen Rubin und Interfacial Layer. Die Schersteifigkeit des Kontakts konnte mit 1,2 MPa abgeschätzt werden. Der Versagensmechanismus von Graphen konnte als Abscherung mit anschließender Delamination identifiziert werden. Das Rückfalten von angerissenen Graphenlagen in ihre Ausgangsposition, das theoretisch vorhergesagt wurde, konnte experimentell beobachtet werden. Es wurden starke Hinweise auf die dominante Rolle von Wasser auf die an Luft gemessenen nanotribologischen Eigenschaften von Graphen gefunden.

Die mikrotribologischen Messungen auf graphenisiertem Kupfer wurden durch die plastische Deformation des Kupferkristalls dominiert. Ein makroskopischer Einfluss des Graphens konnte nicht festgestellt werden. Die lokale Qualität des Graphens war sehr unterschiedlich. In den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen konnte kein lokaler Unterschied in der Reibung entlang der makroskopischen Verschleißspur gefunden werden. Dies ist ein Hinweis, dass das Graphen auf Kupfer anders als auf

SiC nicht reißt.

Formrelaxation von kratzresistentem Kunststoff

Durch die vorhergegangenen Experimente von Harald Tlatlik mit einzelnen Geräten konnte an dieser Problemstellung besonders deutlich demonstriert werden, dass der MuScaT Messungen ermöglicht, die sonst zeitlich sehr kritisch sind. Die Transferzeit zwischen Verformung der Oberfläche und Abbildung der Spannungsrelaxation konnte auf unter vier Sekunden gesenkt werden. Gleichzeitig konnte eine Methode entwickelt werden, die es erlaubt, das Relaxationsspektrum und die Kriechfolgefunktion eines transparenten Materials zu bestimmen. Es konnte kein Einfluss der Nanopartikelkonzentration auf die Formrelaxation gefunden werden, sehr wohl jedoch auf die Spannungsrelaxation.

Reibung und Verschleiß des Periostracums von *Mytilus* sp.

Durch diese Messungen konnte belegt werden, dass das Messen ohne großen Präparationsaufwand in naturnahen Bedingungen mit dem MuScaT möglich ist. Der Umgang mit korrosiver Flüssigkeit sowie mit gekrümmten Oberflächen waren erfolgreich. Die Auswerterroutinen waren ausgereift genug, um die Veränderungen auf der Probe orts aufgelöst darzustellen. Zum ersten Mal wurden Reibungskoeffizienten des Periostracums berichtet, sowohl für den trockenen (0,68), wie auch für den nassen Zustand (0,38). Im nassen Zustand zeigt das Periostracum eine beeindruckende Verschleißfestigkeit. Der reduzierte Elastizitätsmodul und die Härte wurden ebenfalls für den trockenen (8,01 GPa und 0,35 GPa) und nassen Zustand (0,21 GPa und 5,5 MPa) mittels Nanoindentation bestimmt.

Ausblick

Aus jedem gezeigten Themengebiet ergaben sich weitere, spannende Fragestellungen oder mögliche Erweiterungen oder Verbesserungen des MuScaTs.

Um Reibungsmessungen auf graphenisiertem Kupfer weiterzuführen wäre insbesondere gleichmäßiger graphenisiertes, saubereres Kupfer von Vorteil. Zur kontinuierlichen Kontrolle wäre ein Ramanspektrometer hilfreich, mit dem lokal die Graphenlage vermessen werden kann. In Zusammenarbeit mit Volker Presser wird eine solche Modifikation demnächst realisiert, es muss nur noch der Raman-Messkopf in den MuScaT eingebunden werden. Durch eine solche Kombination sind auch Untersuchungen möglich, wie sie Strauss *et al.* [10] durchführte.

Um die Viskoelastizität von Kunststoffen weiter zu untersuchen wäre es wichtig, mit Kunststoffen zu arbeiten, die keine Inhomogenitäten zeigen. In einem folgenden Schritt sollte mit komplexeren Kompositwerkstoffen gearbeitet werden. Die Kombination des MuScaT mit einer Polarisationsoptik und z.B. einem Vierpunktbiegeversuch würde die Möglichkeiten der viskoelastischen Auswertemethoden weiter erhöhen.

Die Messungen an Muscheln können und sollten an weiteren Spezies weitergeführt werden, da Conchifera, die ebenfalls in der Brandung leben, vermutlich unterschiedliche Konzepte zur Abriebminderung entwickelt haben.

Die Anwendungsmöglichkeiten für den MuScaT sind fast so vielfältig wie die Systeme, die untersucht werden können. Als nächste Projekte sind insbesondere kooperative Arbeiten zu anderen Themen aus der Arbeitsgruppe Nanotribologie angedacht. Das sind zum einen Stahl-Stahl Reibungsexperimente mit ionischen Flüssigkeiten im Kontakt und zum anderen Reibungsmessungen mit funktionalisierten Gegenkörpern und Substraten, sodass anisotrope Reibung erreicht werden kann. Außerdem soll die Handhabung des MuScaT weiter erleichtert werden, um Wissenschaftlern anderer Bereiche, wie z.B. Biologen den Zugang zu mechanischen Multi-Skalen Messungen zu eröffnen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Roland Bennewitz für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die interessante Themenstellung und die sachkundige und anregende Betreuung dieser Arbeit. Ich danke der Leibniz Gesellschaft für die Finanzierung meiner Arbeit.

Besonders möchte ich all denen danken, die mir den Schritt in ein völlig neues Themengebiet und neue Methoden erleichtert haben und durch wesentliche Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Besonders danke ich Christian Held für einen effizienten Einstieg in LabVIEW und unermüdliche Hilfe bei der Adaption des AFMs an den MuScaT. Harald Tlatlik danke ich für das Näherbringen der Programmiersprache Python und seine Hilfsbereitschaft. Judith Hoth danke ich für die mutigen ersten methodischen Messungen mit dem MuScaT im Rahmen ihrer Bachelorarbeit, sowie auch später während ihrer HiWi Zeit. Ein besonders großer Dank geht an Nicolas Peter für die Durchführung der zahlreichen Indentationsversuche. Ich danke Joachim Blau für das Organisieren von Bauteilen und das Finden von pragmatischen Lösungen. Bei den Servicegruppen möchte ich insbesondere Herbert Beermann und mit ihm dem Werkstattteam für die immer schnelle Hilfe, sowie Melanie Groh zusammen mit den übrigen Mitarbeitern der Bibliothek danken. Ich bedanke mich für die Unterstützung von Prof. Dr. Robert McMeeking bei der mathematisch korrekten Behandlung des viskoelastischen Verhaltens der Kunststoffkomposite. Ich danke Robert Drum für die DSC Messungen und Marlon Jochum für die DMTA Messungen. Ich danke Katja Müller für ihre Mithilfe bei der Adaption des AFMs im Rahmen ihres Praktikums. Ich danke Aude Haettich für die TEM Probenpräparation und Dr. Marcus Koch für das Anfertigen der TEM Bilder, sowie für die Einarbeitung am SEM. Weiter danke ich Marie Louise Lemloh für die Hilfe beim Verfassen einer biologisch korrekten Einleitung zur Miesmuschel. Meinen übrigen Kolleginnen und Kollegen, insbesondere dem Programmbereich Nanotribologie, danke ich für die gute Zusammenarbeit, die große Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Besonders jedoch danke ich meinen Eltern und meiner Familie für ihr Interesse, ihre liebevolle Motivation und die immerwährende Unterstützung meines bisherigen Werdegangs. Ohne sie wäre all das nicht möglich gewesen.

Die Geduld, Nachsicht, Kritik und Korrektur von Friederike waren mir ein enormer Ansporn, diese Arbeit zu beenden.

Vielen Dank!

Literaturverzeichnis

- [1] FRATZL, P. ; GUPTA, H. S. ; PASCHALIS, E. P. ; ROSCHGER, P.: Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone. In: *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004), Nr. 14, 2115+. <http://dx.doi.org/10.1039/b402005g>. – DOI 10.1039/b402005g. – ISSN 0959–9428
- [2] ESPINOSA, Horacio D. ; RIM, Jee E. ; BARTHELAT, Francois ; BUEHLER, Markus J.: Merger of structure and material in nacre and bone - Perspectives on de novo biomimetic materials. In: *Progress in Materials Science* 54 (2009), November, Nr. 8, 1059–1100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.05.001>. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2009.05.001. – ISSN 00796425
- [3] LIU, Yi ; SHAO, Zhengzhong ; VOLLRATH, Fritz: Relationships between supercontraction and mechanical properties of spider silk. In: *Nature Materials* 4 (2005), November, Nr. 12, 901–905. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1534>. – DOI 10.1038/nmat1534. – ISSN 1476–1122
- [4] TOMBOLATO, Luca ; NOVITSKAYA, Ekaterina E. ; CHEN, Po-Yu ; SHEPPARD, Fred A. ; MCKITTRICK, Joanna: Microstructure, elastic properties and deformation mechanisms of horn keratin. In: *Acta Biomaterialia* 6 (2010), Februar, Nr. 2, 319–330. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.033>. – DOI 10.1016/j.actbio.2009.06.033. – ISSN 17427061
- [5] LAKES, Roderic: Materials with structural hierarchy. In: *Nature* 361 (1993), Februar, Nr. 6412, 511–515. <http://dx.doi.org/10.1038/361511a0>. – DOI 10.1038/361511a0. – ISSN 0028–0836
- [6] MEYERS, Marc A. ; CHEN, Po-Yu ; LIN, Albert Y. ; SEKI, Yasuaki: Biological materials: Structure and mechanical properties. In: *Progress in Materials Science* 53 (2008), Januar, Nr. 1, 1–206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.05.002>. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2007.05.002. – ISSN 00796425
- [7] FRATZL, Peter ; WEINKAMER, Richard: Nature’s hierarchical materials. In: *Progress in Materials Science* 52 (2007), November, Nr. 8, 1263–1334. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.06.001>. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2007.06.001. – ISSN 00796425
- [8] AIZENBERG, Joanna ; WEAVER, James C. ; THANAWALA, Monica S. ; SUNDAR, Vikram C. ; MORSE, Daniel E. ; FRATZL, Peter: Skeleton of *Euplectella* sp.: Structural Hierarchy from the Nanoscale to the Macroscale. In: *Science*

- 309 (2005), Juli, Nr. 5732, 275–278. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1112255>. – DOI 10.1126/science.1112255. – ISSN 1095–9203
- [9] KILLIAN, Christopher E. ; METZLER, Rebecca A. ; GONG, Y. U. T. ; OLSON, Ian C. ; AIZENBERG, Joanna ; POLITI, Yael ; WILT, Fred H. ; SCHOLL, Andreas ; YOUNG, Anthony ; DORAN, Andrew ; KUNZ, Martin ; TAMURA, Nobumichi ; COPPERSMITH, Susan N. ; GILBERT, P. U. P. A.: Mechanism of Calcite Co-Orientation in the Sea Urchin Tooth. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), Dezember, Nr. 51, 18404–18409. <http://dx.doi.org/10.1021/ja907063z>. – DOI 10.1021/ja907063z
- [10] PRAVEENA, Manimunda ; BAIN, Colin D. ; JAYARAM, Vikram ; BISWAS, Sanjay K.: Total internal reflection (TIR) Raman tribometer: a new tool for in situ study of friction-induced material transfer. In: *RSC Adv.* 3 (2013), Nr. 16, 5401–5411. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra00131h>. – DOI 10.1039/c3ra00131h
- [11] KORRES, Spyridon ; DIENWIEBEL, Martin: Design and construction of a novel tribometer with online topography and wear measurement. In: *Review of Scientific Instruments* 81 (2010), Nr. 6, 063904+. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3449334>. – DOI 10.1063/1.3449334. – ISSN 00346748
- [12] CZICHOS, Horst: *Tribologie-Handbuch : Reibung und Verschleiss*. Vieweg, F, 2007 <http://www.worldcat.org/isbn/9783834800176>. – ISBN 9783834800176
- [13] *Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction*. 1. Springer, 2005 <http://www.worldcat.org/isbn/3540242678>. – ISBN 3540242678
- [14] WAHL, Kathryn J.: Applied physics and interfaces: Positively 'negative' friction. In: *Nat Mater* 11 (2012), Dezember, Nr. 12, 1004–1005. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3494>. – DOI 10.1038/nmat3494
- [15] BOWDEN, F. P. ; TABOR, D.: *The Friction and Lubrication of Solids (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences)*. First. Oxford University Press, USA, 2001 <http://www.worldcat.org/isbn/0198507771>. – ISBN 0198507771
- [16] JOHNSON, K. L.: *Contact mechanics*. Reprint. Cambridge University Press, 1987. – 184–201 S. <http://www.worldcat.org/isbn/0521347963>. – ISBN 0521347963
- [17] HERTZ, Heinrich: Ueber die Berührung fester elastischer Körper. In: *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 1882 (1882), Nr. 92, 156–171. <http://dx.doi.org/10.1515/crll.1882.92.156>. – DOI 10.1515/crll.1882.92.156. – ISSN 0075–4102
- [18] GREENWOOD, J. A. ; WILLIAMSON, J. B. P.: Contact of Nominally Flat Surfaces. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical*

- and Physical Sciences* 295 (1966), Dezember, Nr. 1442, 300–319. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1966.0242>. – DOI 10.1098/rspa.1966.0242. – ISSN 1471–2946
- [19] PERSSON, B. N. J.: Contact mechanics for randomly rough surfaces. In: *Surface Science Reports* 61 (2006), Juni, Nr. 4, 201–227. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2006.04.001>. – DOI 10.1016/j.surfrep.2006.04.001. – ISSN 01675729
- [20] PERSSON, B. N. J. ; SIVEBAEK, I. M. ; SAMOILOV, V. N. ; ZHAO, Ke ; VOLOKITIN, A. I. ; ZHANG, Zhenyu: On the origin of Amonton’s friction law. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), Oktober, Nr. 39, 395006+. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/39/395006>. – DOI 10.1088/0953-8984/20/39/395006. – ISSN 0953–8984
- [21] OLIVER, W. C. ; PHARR, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: *Journal of Materials Research* 7 (1992), Mai, 1564–1583. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.1992.1564>. – DOI 10.1557/jmr.1992.1564. – ISSN 2044–5326
- [22] OLIVER, W. C. ; PHARR, G. M.: Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. In: *Journal of Materials Research* 19 (2004), Nr. 01, 3–20. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>. – DOI 10.1557/jmr.2004.19.1.3. – ISSN 2044–5326
- [23] SCHERGE, M. ; GORB, S. N.: Microtribology of biological materials. In: *Tribology Letters* (2000), 1–7. <http://www.ingentaconnect.com/content/klu/tril/2000/00000008/00000001/00330299>. – ISSN 1023–8883
- [24] SCHERGE, M. ; AHMED, S. I. ; MOLLENHAUER, O. ; SPILLER, F.: Detection of Micronewton Forces in Tribology. In: *tm - Technisches Messen* 67 (2000), Juli, Nr. 7-8_2000, 324+. <http://dx.doi.org/10.1524/teme.2000.67.7-8.324>. – DOI 10.1524/teme.2000.67.7-8.324. – ISSN 0171–8096
- [25] *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*. 16. korrigierte und ergänzte Auflage. Springer, 1987. – G 46–G 50 S. <http://www.worldcat.org/isbn/3642173055>. – ISBN 3540180095
- [26] MARCHETTO, D. ; BENZIG, R. ; KORRES, S. ; DIENWIEBEL, M.: Design and testing of ultrahigh vacuum microtribometer. In: *Tribology - Materials, Surfaces and Interfaces* (2012), September, 95–101. <http://dx.doi.org/10.1179/1751584x12y.0000000012>. – DOI 10.1179/1751584x12y.0000000012. – ISSN 1751–5831

- [27] LIU, Huiwen ; BHUSHAN, Bharat: Adhesion and friction studies of microelectromechanical systems/nanoelectromechanical systems materials using a novel microtriboapparatus. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (2003), Nr. 4, 1528+. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1560711>. – DOI 10.1116/1.1560711. – ISSN 07342101
- [28] SCHERGE, Matthias ; GORB, Stanislav S. N.: *Biological Micro- and Nanotribology: Nature's Solutions (NanoScience and Technology)*. 1. Springer, 2001. – 153–164 S. <http://www.worldcat.org/isbn/3540411887>. – ISBN 3540411887
- [29] BELIN, M. ; MARTIN, J. M.: Triboscopy, a new approach to surface degradations of thin films. In: *Wear* 156 (1992), Juli, Nr. 1, 151–160. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90150-7](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(92)90150-7). – DOI 10.1016/0043-1648(92)90150-7. – ISSN 00431648
- [30] MEYER, Ernst ; HUG, Hans J. ; BENNEWITZ, Roland: *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. 1. Springer, 2003 <http://www.worldcat.org/isbn/3540431802>. – ISBN 3540431802
- [31] NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K. ; MOROZOV, S. V. ; JIANG, D. ; ZHANG, Y. ; DUBONOS, S. V. ; GRIGORIEVA, I. V. ; FIRSOV, A. A.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. In: *Science* 306 (2004), Oktober, Nr. 5696, 666–669. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>. – DOI 10.1126/science.1102896. – ISSN 1095-9203
- [32] TREACY, M. M. J. ; EBBESEN, T. W. ; GIBSON, J. M.: Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. In: *Nature* 381 (1996), Juni, Nr. 6584, 678–680. <http://dx.doi.org/10.1038/381678a0>. – DOI 10.1038/381678a0. – ISSN 0028-0836
- [33] LEE, Changgu ; WEI, Xiaoding ; KYSAR, Jeffrey W. ; HONE, James: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. In: *Science* 321 (2008), Juli, Nr. 5887, 385–388. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1157996>. – DOI 10.1126/science.1157996. – ISSN 1095-9203
- [34] LI, Qunyang ; LEE, Changgu ; CARPICK, Robert W. ; HONE, James: Substrate effect on thickness-dependent friction on graphene. In: *phys. stat. sol. (b)* 247 (2010), Dezember, Nr. 11-12, 2909–2914. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201000555>. – DOI 10.1002/pssb.201000555
- [35] LEE, Changgu ; LI, Qunyang ; KALB, William ; LIU, Xin-Zhou ; BERGER, Helmut ; CARPICK, Robert W. ; HONE, James: Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets. In: *Science* 328 (2010), April, Nr. 5974, 76–80. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1184167>. – DOI 10.1126/science.1184167. – ISSN 1095-9203

- [36] LAUFFER, P. ; EMTSEV, K. V. ; GRAUPNER, R. ; TH ; LEY, L. ; RESHANOV, S. A. ; WEBER, H. B.: Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy. In: *Physical Review B* 77 (2008), April, Nr. 15, 155426+. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.77.155426>. – DOI 10.1103/physrevb.77.155426
- [37] DENG, Zhao ; SMOLYANITSKY, Alex ; LI, Qunyang ; FENG, Xi-Qiao ; CAN-NARA, Rachel J.: Adhesion-dependent negative friction coefficient on chemically modified graphite at the nanoscale. In: *Nature Materials* 11 (2012), Oktober, Nr. 12, 1032–1037. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3452>. – DOI 10.1038/nmat3452. – ISSN 1476–1122
- [38] FILLETER, T. ; MCCHESENEY, J. L. ; BOSTWICK, A. ; ROTENBERG, E. ; EMTSEV, K. V. ; TH ; HORN, K. ; BENNEWITZ, R.: Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), Februar, Nr. 8, 086102+. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.102.086102>. – DOI 10.1103/physrevlett.102.086102
- [39] SANDOZ-ROSADO, Emil J. ; TERTULIANO, Ottman A. ; TERRELL, Elon J.: An atomistic study of the abrasive wear and failure of graphene sheets when used as a solid lubricant and a comparison to diamond-like-carbon coatings. In: *Carbon* 50 (2012), September, Nr. 11, 4078–4084. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.055>. – DOI 10.1016/j.carbon.2012.04.055. – ISSN 00086223
- [40] MARCHETTO, D. ; HELD, C. ; HAUSEN, F. ; WÄHLISCH, F. ; DIENWIEBEL, M. ; BENNEWITZ, R.: Friction and Wear on Single-Layer Epitaxial Graphene in Multi-Asperity Contacts. In: *Tribology Letters* 48 (2012), März, Nr. 1, 77–82. <http://dx.doi.org/10.1007/s11249-012-9945-4>. – DOI 10.1007/s11249-012-9945-4. – ISSN 1023–8883
- [41] KIM, Kwang-Seop ; LEE, Hee-Jung ; LEE, Changgu ; LEE, Seoung-Ki ; JANG, Houk ; AHN, Jong-Hyun ; KIM, Jae-Hyun ; LEE, Hak-Joo: Chemical Vapor Deposition-Grown Graphene: The Thinnest Solid Lubricant. In: *ACS Nano* 5 (2011), Mai, Nr. 6, 5107–5114. <http://dx.doi.org/10.1021/nn2011865>. – DOI 10.1021/nn2011865
- [42] ARNELL, R. D. ; TEER, D. G.: Lattice Parameters of Graphite in relation to Friction and Wear. In: *Nature* 218 (1968), Juni, Nr. 5147, 1155–1156. <http://dx.doi.org/10.1038/2181155a0>. – DOI 10.1038/2181155a0
- [43] VERDAGUER, A. ; CARDELLACH, M. ; SEGURA, J. J. ; SACHA, G. M. ; MOSER, J. ; ZDROJEK, M. ; BACHTOLD, A. ; FRAXEDAS, J.: Charging and discharging of graphene in ambient conditions studied with scanning probe microscopy. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 23, 233105+. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3149770>. – DOI 10.1063/1.3149770

- [44] MOSER, J. ; VERDAGUER, A. ; JIMÉNEZ, D. ; BARREIRO, A. ; BACHTOLD, A.: The environment of graphene probed by electrostatic force microscopy. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 12, 123507+. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2898501>. – DOI 10.1063/1.2898501
- [45] KIM, Hyo-sang ; KIM, Dae-hyun ; LEE, Woo ; CHO, Seong J. ; HAHN, Jun-Hee ; AHN, Hyo-Sok: Tribological properties of nanoporous anodic aluminum oxide film. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), November, Nr. 5, 1431–1437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.056>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2010.07.056. – ISSN 02578972
- [46] NOVOSELOV, K. S. ; JIANG, D. ; SCHEDIN, F. ; BOOTH, T. J. ; KHOTKEVICH, V. V. ; MOROZOV, S. V. ; GEIM, A. K.: Two-dimensional atomic crystals. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102 (2005), Juli, Nr. 30, 10451–10453. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0502848102>. – DOI 10.1073/pnas.0502848102. – ISSN 0027–8424
- [47] HELD, Christian ; SEYLLER, Thomas ; BENNEWITZ, Roland: Quantitative multichannel NC-AFM data analysis of graphene growth on SiC(0001). In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 3 (2012), Februar, 179–185. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.3.19>. – DOI 10.3762/bjnano.3.19. – ISSN 2190–4286
- [48] EMTSEV, Konstantin V. ; BOSTWICK, Aaron ; HORN, Karsten ; JOBST, Johannes ; KELLOGG, Gary L. ; LEY, Lothar ; MCCHESENEY, Jessica L. ; OHTA, Taisuke ; RESHANOV, Sergey A. ; ROHRL, Jonas ; ROTENBERG, Eli ; SCHMID, Andreas K. ; WALDMANN, Daniel ; WEBER, Heiko B. ; SEYLLER, Thomas: Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. In: *Nature Materials* 8 (2009), Februar, Nr. 3, 203–207. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2382>. – DOI 10.1038/nmat2382. – ISSN 1476–1122
- [49] HASS, J. ; HEER, W. A. ; CONRAD, E. H.: The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), Juli, Nr. 32, 323202+. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323202>. – DOI 10.1088/0953-8984/20/32/323202. – ISSN 0953–8984
- [50] RUAN, Gedeng ; SUN, Zhengzong ; PENG, Zhiwei ; TOUR, James M.: Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste. In: *ACS Nano* 5 (2011), Juli, Nr. 9, 7601–7607. <http://dx.doi.org/10.1021/nn202625c>. – DOI 10.1021/nn202625c
- [51] YANG, Y. N. ; FU, Elain S. ; WILLIAMS, Ellen D.: An STM study of current-induced step bunching on Si(111). In: *Surface Science* 356 (1996), Juni, Nr. 1-3, 101–111. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00033-7](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(96)00033-7). – DOI 10.1016/0039-6028(96)00033-7. – ISSN 00396028

- [52] MATTEVI, Cecilia ; KIM, Hokwon ; CHHOWALLA, Manish: A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), Nr. 10, 3324–3334. <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm02126a>. – DOI 10.1039/c0jm02126a
- [53] ZHANG, Yanfeng ; GAO, Teng ; GAO, Yabo ; XIE, Shubao ; JI, Qingqing ; YAN, Kai ; PENG, Hailin ; LIU, Zhongfan: Defect-like Structures of Graphene on Copper Foils for Strain Relief Investigated by High-Resolution Scanning Tunneling Microscopy. In: *ACS Nano* 5 (2011), April, Nr. 5, 4014–4022. <http://dx.doi.org/10.1021/nn200573v>. – DOI 10.1021/nn200573v
- [54] WILSON, Neil R. ; MARSDEN, Alexander J. ; SAGHIR, Mohammed ; BROMLEY, Catherine J. ; SCHAUB, Renald ; COSTANTINI, Giovanni ; WHITE, Thomas W. ; PARTRIDGE, Cerianne ; BARINOV, Alexei ; DUDIN, Pavel ; SANCHEZ, Ana M. ; MUDD, James J. ; WALKER, Marc ; BELL, Gavin R.: Weak mismatch epitaxy and structural feedback in graphene growth on copper foil. In: *Nano Research* 6 (2013), Februar, Nr. 2, S. 99–112. <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-013-0285-y>. – DOI 10.1007/s12274-013-0285-y. – ISSN 1998–0124
- [55] FERRARI, A. C. ; MEYER, J. C. ; SCARDACI, V. ; CASIRAGHI, C. ; LAZZERI, M. ; MAURI, F. ; PISCANEC, S. ; JIANG, D. ; NOVOSELOV, K. S. ; ROTH, S. ; GEIM, A. K.: Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. In: *Physical Review Letters* 97 (2006), Oktober, Nr. 18, 187401+. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.97.187401>. – DOI 10.1103/physrevlett.97.187401
- [56] SAITO, R. ; HOFMANN, M. ; DRESSELHAUS, G. ; JORIO, A. ; DRESSELHAUS, M. S.: Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. In: *Advances in Physics* 60 (2011), Juni, Nr. 3, 413–550. <http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>. – DOI 10.1080/00018732.2011.582251
- [57] DERJAGUIN, B. V. ; MULLER, V. M. ; TOPOROV, Yu: Effect of contact deformations on the adhesion of particles. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 53 (1975), November, Nr. 2, 314–326. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1). – DOI 10.1016/0021-9797(75)90018-1. – ISSN 00219797
- [58] MO, Yifei ; SZLUFARSKA, Izabela: Roughness picture of friction in dry nanoscale contacts. In: *Physical Review B* 81 (2010), Januar, Nr. 3, 035405+. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.81.035405>. – DOI 10.1103/physrevb.81.035405
- [59] GATES, R. S. ; HSU, M. ; KLAUS, E. E.: Tribochemical Mechanism of Alumina With Water. In: *Tribology Transactions* 32 (1989), Januar, Nr. 3, 357–363. <http://dx.doi.org/10.1080/10402008908981900>. – DOI 10.1080/10402008908981900
- [60] ZHOU, Hua ; GANESH, P. ; PRESSER, Volker ; WANDER, Matthew C. F. ; FENTER, Paul ; KENT, Paul R. C. ; JIANG, De E. ; CHIALVO, Ariel A. ;

- MCDONOUGH, John ; SHUFORD, Kevin L. ; GOGOTSI, Yury: Understanding controls on interfacial wetting at epitaxial graphene: Experiment and theory. In: *Physical Review B* 85 (2012), Januar, 035406+. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.85.035406>. – DOI 10.1103/physrevb.85.035406
- [61] LUNA, M. ; COLCHERO, J. ; BARÓ, A. M.: Study of Water Droplets and Films on Graphite by Noncontact Scanning Force Microscopy. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), Oktober, Nr. 44, 9576–9581. <http://dx.doi.org/10.1021/jp991256y>. – DOI 10.1021/jp991256y
- [62] NAIR, R. R. ; BLAKE, P. ; GRIGORENKO, A. N. ; NOVOSELOV, K. S. ; BOOTH, T. J. ; STAUBER, T. ; PERES, N. M. R. ; GEIM, A. K.: Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. In: *Science* 320 (2008), Juni, Nr. 5881, 1308. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1156965>. – DOI 10.1126/science.1156965. – ISSN 1095–9203
- [63] NELSON, F. J. ; KAMINENI, V. K. ; ZHANG, T. ; COMFORT, E. S. ; LEE, J. U. ; DIEBOLD, A. C.: Optical properties of large-area polycrystalline chemical vapor deposited graphene by spectroscopic ellipsometry. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), Nr. 25, 253110+. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3525940>. – DOI 10.1063/1.3525940
- [64] JOHNSEN, B. B. ; KINLOCH, A. J. ; MOHAMMED, R. D. ; TAYLOR, A. C. ; SPRENGER, S.: Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. In: *Polymer* 48 (2007), Januar, Nr. 2, 530–541. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.038>. – DOI 10.1016/j.polymer.2006.11.038. – ISSN 00323861
- [65] ZHANG, Hui ; TANG, Long-Cheng ; ZHANG, Zhong ; FRIEDRICH, Klaus ; SPRENGER, Stephan: Fracture behaviours of in situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures. In: *Polymer* 49 (2008), August, Nr. 17, 3816–3825. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.06.040>. – DOI 10.1016/j.polymer.2008.06.040. – ISSN 00323861
- [66] ZAMANIAN, Milad ; MORTEZAEI, Mehrzad ; SALEHNIA, Babak ; JAM, J. E.: Fracture toughness of epoxy polymer modified with nanosilica particles: Particle size effect. In: *Engineering Fracture Mechanics* 97 (2013), Januar, 193–206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2012.10.027>. – DOI 10.1016/j.engfracmech.2012.10.027. – ISSN 00137944
- [67] BAUTISTA, Y. ; GONZALEZ, J. ; GILABERT, J. ; IBAÑEZ, M. J. ; SANZ, V.: Correlation between the wear resistance and the scratch resistance for nanocomposite coatings. In: *Progress in Organic Coatings* 70 (2011), April, Nr. 4, 178–185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.09.022>. – DOI 10.1016/j.porgcoat.2010.09.022. – ISSN 03009440

- [68] DASARI, Aravind ; YU, Zhong-Zhen ; MAI, Yiu-Wing: Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 63 (2009), Januar, Nr. 2, 31–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2008.10.001>. – DOI 10.1016/j.mser.2008.10.001. – ISSN 0927796X
- [69] MUNDRA, M. K. ; ELLISON, C. J. ; RITTIGSTEIN, P. ; TORKELSON, J. M.: Fluorescence studies of confinement in polymer films and nanocomposites: Glass transition temperature, plasticizer effects, and sensitivity to stress relaxation and local polarity. 141 (2007), Nr. 1, 143–151. <http://dx.doi.org/10.1140/epjst/e2007-00032-0>. – DOI 10.1140/epjst/e2007-00032-0
- [70] KROPKA, Jamie M. ; PRYAMITSYN, Victor ; GANESAN, Venkat: Relation between Glass Transition Temperatures in Polymer Nanocomposites and Polymer Thin Films. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), August, Nr. 7, 075702+. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.101.075702>. – DOI 10.1103/physrevlett.101.075702
- [71] SUN, Yangyang ; ZHANG, Zhuqing ; MOON, Kyoung-Sik ; WONG, C. P.: Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites. In: *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 42 (2004), November, Nr. 21, 3849–3858. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.20251>. – DOI 10.1002/polb.20251
- [72] PAPAKONSTANTOPOULOS, George J. ; YOSHIMOTO, Kenji ; DOXASTAKIS, Manolis ; NEALEY, Paul F. ; PABLO, Juan J.: Local mechanical properties of polymeric nanocomposites. In: *Physical Review E* 72 (2005), September, 031801+. <http://dx.doi.org/10.1103/physreve.72.031801>. – DOI 10.1103/physreve.72.031801
- [73] SMITH, Grant D. ; BEDROV, Dmitry ; LI, Liwei ; BYUTNER, Oleksiy: A molecular dynamics simulation study of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites. In: *The Journal of Chemical Physics* 117 (2002), Nr. 20, 9478–9489. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1516589>. – DOI 10.1063/1.1516589
- [74] SHUTTLEWORTH, R.: The Surface Tension of Solids. In: *Proceedings of the Physical Society. Section A* 63 (1950), Mai, Nr. 5, 444–457. <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1298/63/5/302>. – DOI 10.1088/0370-1298/63/5/302. – ISSN 0370-1298
- [75] BREEMEN, L. C. A. ; GOVAERT, L. E. ; MEIJER, H. E. H.: Scratching polycarbonate: A quantitative model. In: *Wear* 274-275 (2012), Januar, 238–247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.09.002>. – DOI 10.1016/j.wear.2011.09.002. – ISSN 00431648
- [76] GAUTHIER, C. ; LAFAYE, S. ; SCHIRRER, R.: Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface: experiments and analysis. In: *Tribology International* 34

- (2001), Juli, Nr. 7, 469–479. [http://dx.doi.org/10.1016/s0301-679x\(01\)00043-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-679x(01)00043-3). – DOI 10.1016/s0301-679x(01)00043-3. – ISSN 0301679X
- [77] KNOLL, A. ; WIESMANN, D. ; GOTSMANN, B. ; DUERIG, U.: Relaxation Kinetics of Nanoscale Indents in a Polymer Glass. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), März, 117801+. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.102.117801>. – DOI 10.1103/physrevlett.102.117801
- [78] JIA, Yu ; PENG, Ke ; GONG, Xing-long ; ZHANG, Zhong: Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites. In: *International Journal of Plasticity* 27 (2011), August, Nr. 8, 1239–1251. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.02.004>. – DOI 10.1016/j.ijplas.2011.02.004. – ISSN 07496419
- [79] CHENG, L. ; XIA, X. ; SCRIVEN, L. E. ; GERBERICH, W. W.: Spherical-tip indentation of viscoelastic material. In: *Mechanics of Materials* 37 (2005), Januar, Nr. 1, 213–226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2004.03.002>. – DOI 10.1016/j.mechmat.2004.03.002. – ISSN 01676636
- [80] OYEN, Michelle L.: Spherical Indentation Creep Following Ramp Loading. In: *Journal of Materials Research* 20 (2005), Juli, 2094–2100. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2005.0259>. – DOI 10.1557/jmr.2005.0259. – ISSN 2044-5326
- [81] SCHWARZL, Friedrich R.: *Polymermechanik : Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Springer, 1990 <http://www.worldcat.org/isbn/3540519653>. – ISBN 3540519653
- [82] MATTICE, Jason M. ; LAU, Anthony G. ; OYEN, Michelle L. ; KENT, Richard W.: Spherical indentation load-relaxation of soft biological tissues. In: *Journal of Materials Research* 21 (2006), Juli, 2003–2100. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2006.0243>. – DOI 10.1557/jmr.2006.0243. – ISSN 2044-5326
- [83] LEE, E. H. ; RADOK, J. R. M.: The Contact Problem for Viscoelastic Bodies. In: *Journal of Applied Mechanics* 27 (1960), Nr. 3, 438+. <http://dx.doi.org/10.1115/1.3644020>. – DOI 10.1115/1.3644020. – ISSN 00218936
- [84] CLELAND, Andrew N.: *Foundations of nanomechanics : from solid state theory to device applications ; with worked examples and exercises*. 1. Springer, 2003. – 145–172 S. <http://www.worldcat.org/isbn/3540436618>. – ISBN 3540436618
- [85] CHENG, Yang T. ; YANG, Fuqian: Obtaining shear relaxation modulus and creep compliance of linear viscoelastic materials from instrumented indentation using axisymmetric indenters of power-law profiles. In: *Journal of Materials Research* 24 (2009), September, 3013–3017. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2009.0365>. – DOI 10.1557/jmr.2009.0365. – ISSN 2044-5326

- [86] ROORDA, J. ; SRIVASTAVA, N. K.: *Trends in Structural Mechanics: Theory, Practice, Education (Solid Mechanics and Its Applications)*. 1997. Springer, 1997 <http://www.worldcat.org/isbn/0792346033>. – ISBN 0792346033
- [87] BECKER, C. ; KRUG, H. ; SCHMIDT, H.: Mechanical properties of copolymers from methacrylate functionalized silanes and bifunctional methacrylate monomers. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8 (1997), Nr. 1-3, 625–627. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02436912>. – DOI 10.1007/bf02436912
- [88] OLDENBOURG, R. ; MEI, G.: New polarized light microscope with precision universal compensator. In: *Journal of Microscopy* 180 (1995), November, Nr. 2, 140–147. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2818.1995.tb03669.x>. – DOI 10.1111/j.1365-2818.1995.tb03669.x
- [89] OLDENBOURG, Rudolf: A new view on polarization microscopy. In: *Nature* 381 (1996), Juni, Nr. 6585, 811–812. <http://dx.doi.org/10.1038/381811a0>. – DOI 10.1038/381811a0
- [90] HUNTER, S. C.: The Hertz problem for a rigid spherical indenter and a viscoelastic half-space. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 8 (1960), November, Nr. 4, 219–234. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5096\(60\)90028-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5096(60)90028-4). – DOI 10.1016/0022-5096(60)90028-4. – ISSN 00225096
- [91] SNEDDON, Ian N.: The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. In: *International Journal of Engineering Science* 3 (1965), Mai, Nr. 1, 47–57. [http://dx.doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](http://dx.doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4). – DOI 10.1016/0020-7225(65)90019-4. – ISSN 00207225
- [92] BALLUFFI, Robert W. ; ALLEN, Samuel M. ; CARTER, W. C.: *Kinetics of Materials*. 1. Wiley-Interscience, 2005. – 183–190 S. <http://www.worldcat.org/isbn/0471246891>. – ISBN 0471246891
- [93] BURGER, Joanna ; GOCHFELD, Michael: Locational differences in heavy metals and metalloids in Pacific Blue Mussels *Mytilus [edulis] trossulus* from Adak Island in the Aleutian Chain, Alaska. In: *Science of The Total Environment* 368 (2006), September, Nr. 2-3, 937–950. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.022>. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2006.04.022. – ISSN 00489697
- [94] HAHN, S. ; RODOLFO-METALPA, R. ; GRIESSHABER, E. ; SCHMAHL, W. W. ; BUHL, D. ; HALL-SPENCER, J. M. ; BAGGINI, C. ; FEHR, K. T. ; IMMENHAUSER, A.: Marine bivalve geochemistry and shell ultrastructure from modern low pH environments: environmental effect versus experimental bias. In: *Biogeosciences Discussions* 8 (2011), Oktober, Nr. 5, 10351–10388. <http://dx.doi.org/10.5194/bgd-8-10351-2011>. – DOI 10.5194/bgd-8-10351-2011

- [95] CHOU, C. L. ; ZWICKER, B. ; PORTER, J. F. ; PELLETIER, G. R.: Potential biofouling strategies against blue mussel (*Mytilus edulis*) infestation in a cooling water system. In: *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences* 2283 (1999). – ISSN 0706–6465
- [96] ALDRED, N. ; ISTA, L. K. ; CALLOW, M. E. ; CALLOW, J. A. ; LOPEZ, G. P. ; CLARE, A. S.: Mussel (*Mytilus edulis*) byssus deposition in response to variations in surface wettability. In: *Journal of The Royal Society Interface* 3 (2006), Februar, Nr. 6, 37–43. <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2005.0074>. – DOI 10.1098/rsif.2005.0074. – ISSN 1742–5662
- [97] LU, Qingye ; DANNER, Eric ; WAITE, J. H. ; ISRAELACHVILI, Jacob N. ; ZENG, Hongbo ; HWANG, Dong S.: Adhesion of mussel foot proteins to different substrate surfaces. In: *Journal of The Royal Society Interface* 10 (2013), Februar, Nr. 79. <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2012.0759>. – DOI 10.1098/rsif.2012.0759. – ISSN 1742–5662
- [98] HARRINGTON, Matthew J. ; MASIC, Admir ; HOLTEN-ANDERSEN, Niels ; WAITE, J. H. ; FRATZL, Peter: Iron-Clad Fibers: A Metal-Based Biological Strategy for Hard Flexible Coatings. In: *Science* 328 (2010), April, Nr. 5975, 216–220. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1181044>. – DOI 10.1126/science.1181044. – ISSN 1095–9203
- [99] ALDRED, N. ; WILLS, T. ; WILLIAMS, D. N. ; CLARE, A. S.: Tensile and dynamic mechanical analysis of the distal portion of mussel (*Mytilus edulis*) byssal threads. In: *Journal of The Royal Society Interface* 4 (2007), Dezember, Nr. 17, 1159–1167. <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2007.1026>. – DOI 10.1098/rsif.2007.1026. – ISSN 1742–5662
- [100] BARTHELAT, François ; LI, Chun M. ; COMI, Claudia ; ESPINOSA, Horacio D.: Mechanical properties of nacre constituents and their impact on mechanical performance. In: *Journal of Materials Research* 21 (2006), Juli, Nr. 8, 1977–1986. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2006.0239>. – DOI 10.1557/jmr.2006.0239. – ISSN 2044–5326
- [101] LAUNEY, Maximilien E. ; RITCHIE, Robert O.: On the Fracture Toughness of Advanced Materials. In: *Adv. Mater.* 21 (2009), Mai, Nr. 20, 2103–2110. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200803322>. – DOI 10.1002/adma.200803322. – ISSN 1521–4095
- [102] STEMPLÉ, Philippe ; BOURRAT, Xavier ; ROUSSEAU, Marthe ; LOPEZ, Evelyne ; TAKADOUM, Jamal: Nanotribology of nacre: Anisotropic dissipation in a multiscale hybrid material. In: *Tribology International* 63 (2013), Juli, 250–264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2012.09.010>. – DOI 10.1016/j.triboint.2012.09.010. – ISSN 0301679X

- [103] SMITH, Bettye L. ; SCHAFFER, Tilman E. ; VIANI, Mario ; THOMPSON, James B. ; FREDERICK, Neil A. ; KINDT, Johannes ; BELCHER, Angela ; STUCKY, Galen D. ; MORSE, Daniel E. ; HANSMA, Paul K.: Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. In: *Nature* 399 (1999), Juni, Nr. 6738, 761–763. <http://dx.doi.org/10.1038/21607>. – DOI 10.1038/21607. – ISSN 0028–0836
- [104] MERKEL, Casjen ; DEUSCHLE, Julia ; GRIESSHABER, Erika ; ENDERS, Susan ; STEINHAUSER, Erwin ; HOCHLEITNER, Rupert ; BRAND, Uwe ; SCHMAHL, Wolfgang W.: Mechanical properties of modern calcite- (*Mergerlia truncata*) and phosphate-shelled brachiopods (*Discradisca stella* and *Lingula anatina*) determined by nanoindentation. In: *Journal of Structural Biology* 168 (2009), Dezember, Nr. 3, 396–408. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsb.2009.08.014>. – DOI 10.1016/j.jsb.2009.08.014. – ISSN 10478477
- [105] SCHMAHL, Wolfgang W. ; GRIESSHABER, Erika ; KELM, Klemens ; GOETZ, Andreas ; JORDAN, Guntram ; BALL, Alexander ; XU, Dayin ; MERKEL, Casjen ; BRAND, U.: Hierarchical structure of marine shell biomaterials: biomechanical functionalization of calcite by brachiopods. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 227 (2012), November, Nr. 11, 793–804. <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.2012.1542>. – DOI 10.1524/zkri.2012.1542. – ISSN 2194–4946
- [106] MARIN, Frédéric ; LUQUET, Gilles: Molluscan shell proteins. In: *Comptes Rendus Palevol* 3 (2004), Oktober, Nr. 6-7, 469–492. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crpv.2004.07.009>. – DOI 10.1016/j.crpv.2004.07.009. – ISSN 16310683
- [107] WILLIAMS, Alwyn: Significance of the Structure of the Brachiopod Periostracum. In: *Nature* 218 (1968), Mai, Nr. 5141, 551–554. <http://dx.doi.org/10.1038/218551a0>. – DOI 10.1038/218551a0
- [108] TAYLOR, John D. ; KENNEDY, W. J.: The influence of the periostracum on the shell structure of bivalve molluscs. In: *Calcified Tissue Research* 3 (1969), Nr. 1, 274–283. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02058669>. – DOI 10.1007/bf02058669
- [109] TIAN, XiMei ; HAN, ZhiWu ; LI, XiuJuan ; PU, ZhaoGuo ; REN, LuQuan: Biological coupling anti-wear properties of three typical molluscan shells- *Scapharca subcrenata*, *Rapana venosa* and *Acanthochiton rubrolineatus*. In: *Science China Technological Sciences* 53 (2010), Oktober, Nr. 11, 2905–2913. <http://dx.doi.org/10.1007/s11431-010-4131-0>. – DOI 10.1007/s11431-010-4131-0. – ISSN 1674–7321
- [110] JIA, Xian ; LING, Xiaomei ; TANG, Donghai: Microstructures and friction-wear characteristics of bivalve shells. In: *Tribology International* 39 (2006), Juli, Nr.

7, 657–662. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2005.05.001>. – DOI 10.1016/j.triboint.2005.05.001. – ISSN 0301679X

- [111] HIRVONEN, J. P. ; LAPPALAINEN, R. ; KOSKINEN, J. ; LIKONEN, J. ; PEKKARINEN, M.: Wear and Friction of *Unio Crassus* Shell in Dry Sliding Contact with Steel. In: *MRS Online Proceedings Library* 330 (1993). <http://dx.doi.org/10.1557/proc-330-133>. – DOI 10.1557/proc-330-133. – ISSN null
- [112] TONG, J. ; WANG, H. ; MA, Y. ; REN, L.: Two-Body Abrasive Wear of the Outside Shell Surfaces of Mollusc *Lamprotula fibrosa* Heude, *Rapana venosa* Valenciennes and *Dosinia anus* Philippi. In: *Tribology Letters* 19 (2005), August, Nr. 4, 331–338. <http://dx.doi.org/10.1007/s11249-005-7450-8>. – DOI 10.1007/s11249-005-7450-8. – ISSN 1023-8883
- [113] LÓPEZ, J. ; MARINA, A. ; VÁZQUEZ, J. ; ALVAREZ, G.: A proteomic approach to the study of the marine mussels *Mytilus edulis* and *M. galloprovincialis*. In: *Marine Biology* 141 (2002), Nr. 2, 217–223. <http://dx.doi.org/10.1007/s00227-002-0827-4>. – DOI 10.1007/s00227-002-0827-4
- [114] WESTHEIDE, Wilfried ; RIEGER, Reinhard: *Spezielle Zoologie. Teil 1: Einzeller und Wirbellose Tiere*. Second. Spektrum Akademischer Verlag, 2006. – 305–362 S. <http://www.worldcat.org/isbn/3827415756>. – ISBN 3827415756
- [115] DUNACHIE, J. F.: The Periostracum of *Mytilus edulis*. In: *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 65 (1963), Juli, 383–411. <http://dx.doi.org/10.1017/s0080456800012618>. – DOI 10.1017/s0080456800012618. – ISSN 1755-6929
- [116] BUBEL, A.: An electron-microscope study of periostracum repair in *Mytilus edulis*. In: *Marine Biology* 20 (1973), Nr. 3, 235–244. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00348989>. – DOI 10.1007/bf00348989
- [117] BERS, A. V. ; DÍAZ, E. R. ; GAMA, B. A. ; VIEIRA-SILVA, F. ; DOBRETSOV, S. ; VALDIVIA, N. ; THIEL, M. ; SCARDINO, A. J. ; McQUAID, C. D. ; SUDGEN, H. E. ; THOMASON, J. C. ; WAHL, M.: Relevance of mytilid shell microtopographies for fouling defence—a global comparison. In: *Biofouling* 26 (2010), April, Nr. 3, 367–377. <http://dx.doi.org/10.1080/08927011003605888>. – DOI 10.1080/08927011003605888. – ISSN 1029-2454
- [118] LOWENSTAM, Heinz A. ; WEINER, Stephen: *On Biomineralization*. Oxford University Press, USA, 1989 <http://www.worldcat.org/isbn/0195049772>. – ISBN 0195049772
- [119] AMINI, Shahrouz ; MISEREZ, Ali: Wear and abrasion resistance selection maps of biological materials. In: *Acta Biomaterialia* (2013), Mai. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.05.001>. – DOI 10.1016/j.actbio.2013.05.001. – ISSN 1544-0308

org/10.1016/j.actbio.2013.04.042. – DOI 10.1016/j.actbio.2013.04.042. – ISSN 17427061

- [120] BLUM, Michelle M. ; OVAERT, Timothy C.: Experimental and numerical tribological studies of a boundary lubricant functionalized poro-viscoelastic PVA hydrogel in normal contact and sliding. In: *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 14 (2012), Oktober, 248–258. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.06.009>. – DOI 10.1016/j.jmbbm.2012.06.009. – ISSN 17516161
- [121] SHIPWAY, P. H.: A mechanical model for particle motion in the micro-scale abrasion wear test. In: *Wear* 257 (2004), November, Nr. 9-10, 984–991. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2004.06.001>. – DOI 10.1016/j.wear.2004.06.001. – ISSN 00431648