



Dissertation im Fach Physik

**Anwendung Nanoskaliger Konzepte
zur Optimierung Technischer
Tribosysteme**

vorgelegt von

Petr Chizhik

2019

Betreuer: Prof. Dr. André Schirmeisen

Institut für Angewandte Physik
Justus-Liebig-Universität Gießen

”Der Inhalt der Physik geht die Physiker an,
die Auswirkung alle Menschen.”

Friedrich Dürrenmatt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen der Tribologie	6
2.1	Relevante Größen der Tribologie	6
2.1.1	Reibung	6
2.1.2	Verschleiß	9
2.1.3	Oberflächenrauheit	11
2.2	Schmierstoffe und Additive	13
2.2.1	Schmierfilmdicke: Stribeck-Kurve	13
2.2.2	Gängige Öladditive	16
2.3	Physik des Glases	25
3	Analyse der ölgeschmierten Tribosysteme	27
3.1	Experimentelle Grundlagen	27
3.1.1	Experimenteller Aufbau	27
3.1.2	Verwendete Probekörper	30
3.1.3	Messparameter	32
3.1.4	Auswertung der Messdaten	33
3.1.5	Test von ZDDP als Referenzadditiv	35
3.1.6	Anwendungsorientierte Tests der Additive	37
3.1.7	Analyse der tribologisch beanspruchten Oberflächen	38
3.2	Tribologische Experimente zur Untersuchung des Schichtsilikat-basierten Mikroteilchen-Öladditivs	41
3.2.1	Variation des Zeitpunkts der Additivzugabe	41
3.2.2	Additivwirkung in verschiedenen Ölen	42
3.2.3	Einfluss der Additivkonzentration	45
3.2.4	Wirkungsdauer des Additivs	46
3.2.5	Einfluss des Additivs auf die Oberflächentopographie	48
3.2.6	Chemische Oberflächenmodifizierung durch das Additiv	51
3.3	Diskussion und Erstellung eines Tribologischen Modells	53
3.4	Fazit	56
4	Tribologischer Analyse von Metall-Glas Kontakten bei hohen Tem- peraturen	58
4.1	Experimenteller Aufbau	58
4.1.1	Entwicklung und Konstruktion eines Spezialtribometers	59
4.1.2	Probekörper	61

4.2	Inbetriebnahme und Optimierungen des Tribometers	64
4.2.1	Kalibrierungen und Testmessungen	64
4.2.2	Optimierungen	67
4.3	Durchführung der Experimente	69
4.3.1	Messparameter	69
4.3.2	Messverfahren	69
4.3.3	Auswertung der Daten	70
4.3.4	Oberflächenanalyse	71
4.4	Temperaturabhängige Reibungsmessungen	72
4.4.1	Glas B270	72
4.4.2	Glas K VC-89	75
4.4.3	PMMA	77
4.5	Diskussion und Fazit	79
5	Zusammenfassung	83
6	Anhang	84
	Publikationen	84
	Literaturverzeichnis	85
	Eidesstattliche Erklärung	92

1 Einleitung

Schon seit Jahrtausenden versuchen Menschen die Mechanismen, die der Reibung zugrunde liegen, zu verstehen. Dieses Interesse ist nicht nur aus wissenschaftlicher Neugier entstanden, sondern vor allem aus rein pragmatischen Gründen, denn schon beim Transport der Steine für den Bau der ägyptischen Pyramiden und Statuen haben unsere Vorfahren festgestellt, dass die Reibung zwischen dem trockenen Sand und den Holzschlitten, auf denen die Steine durch die Wüste geschoben und gezogen wurden, enorme Mengen Energie verbrauchte und somit sehr viele Arbeiter für den Transport beanspruchte. Die Ägypter haben allerdings eine Lösung gefunden, die Reibung zu reduzieren, indem sie den Sand auf dem Weg befeuchteten, sodass die Holzplatten nicht mehr in den Sand einsanken und mit einem geringeren Kraftaufwand gezogen werden konnten [Dowson, 1979].

Die durch Reibung verursachten Energieverluste und der dadurch entstehende Verschleiß gehören auch heute noch zu den essentiellen Problemen der Menschheit, und durch hohe Komplexität der aktuellen Technik sind die Lösungen meistens nicht so trivial wie im oben genannten Beispiel. Da in der modernen Gesellschaft Mobilität vorausgesetzt wird, ist man wie nie zuvor auf Kraftfahrzeuge angewiesen, in denen Reibung einen bedeutenden Teil der Leistung beansprucht. Fast ein Drittel der in einem Diesel- oder Benzin-Fahrzeug verbrauchten Energie wird für die Überwindung der Reibung benötigt, und lediglich 21,5 % werden für die Bewegung des Wagens eingesetzt. Allein für die reibungsbedingten Energieverluste in Personenkraftwagen wurden im Jahr 2009 208 Milliarden Liter Sprit (Diesel oder Benzin) verbraucht, was durchschnittlich 340 Litern pro Fahrzeug entspricht [Holmberg et al., 2012]. Ein erheblicher Teil der vermeidbarer Energieverluste durch Reibung in einem PKW findet im Getriebe (Verlust 5 % der gesamten Leistung) und im Verbrennungsmotor (Verlust 11,5 % der gesamten Leistung) statt. Weitere 11,5 % werden durch Rollwiderstand verbraucht. Die Lastkraftwagen und Stadtbusse, deren Effizienz kaum besser ist, verbrauchten im Jahr 2012 weltweit 180 Milliarden Liter Sprit für die Überwindung der Reibung in den eingebauten Aggregaten [Holmberg et al., 2014]. In der Mobilitätstechnik besteht also ein dringender Verbesserungsbedarf und eine Optimierung der Effizienz um wenige Prozent würde weltweit zu einer Ersparnis von einigen Milliarden Euro führen.

Reibungsbedingte Energieverluste beschränken sich natürlich nicht nur auf Mobilitätstechnik, sondern treten in unterschiedlichsten Bereichen menschlicher Tätigkeiten auf. Auch in Papierindustrie hat man mit Reibung zu kämpfen, denn in einer üblichen Maschine zur Papierherstellung beträgt der durch Reibung verlorene Leistungsanteil 32%,

was für alle Papiermaschinen weltweit pro Jahr (2009) einen Verlust von 105 TWh ($3,78 \cdot 10^{17} \text{J}$) ergibt [Holmberg et al., 2013]. Dieser Wert wird von Bergbauindustrie, in der 6,2 % der gesamten weltweit konsumierten Energie eingesetzt werden, übertroffen, sodass dort die Verluste durch Reibung laut Schätzungen einen hohen achtzehnstelligen Energiebetrag in Joule bilden [Holmberg et al., 2017].

Die Notwendigkeit einer Optimierung der oben genannten oder ähnlichen Systeme beruht nicht nur auf dem finanziellen Anreiz, obwohl nach Expertenschätzungen 1 bis 4 % des Bruttoinlandsprodukts durch Reibung und Verschleiß vernichtet werden [Murrenhoff, 2010], sondern besteht in unserem Zeitalter der globalen Erwärmung [Edenhofer et al., 2014] und Umweltverschmutzung [Kampa and Castanas, 2008] auch nicht zuletzt aus Naturschutzgründen, denn unnötig verbrauchte Energie bedeutet in der Regel auch zusätzlichen Verbrauch der Ressourcen und zusätzliche Luftverschmutzung durch die entstehenden Abgase. Es gibt zwar utopische Konzepte, die die Probleme des Energieverbrauchs lösen, indem man die bestehenden Maschinen einfach abschafft und zum Beispiel auf die menschliche Kraft umsteigt [Dai and Liu, 2012], sodass man die Technik mithilfe des eigenen Körpers betreibt. Dies wäre allerdings ein deutlicher Rückgang an Lebensqualität und ist wohl in den nächsten Jahrzehnten kaum umsetzbar. Kurzfristig bleibt also nur eine Lösung: die bestehenden Maschinen und Systeme optimieren.

Reibung kann auch im menschlichen Körper einen erheblichen Schaden anrichten, wenn zum Beispiel der Verschleiß in Gelenken zu hoch wird. Dieses gesundheitliche Problem wird oft gelöst, indem das beschädigte Gelenk durch ein neues, künstliches Gelenk ersetzt wird. Dies ist allerdings wieder nicht unproblematisch, denn das künstliche Gelenk muss auf eine bestimmte Art und Weise konzipiert werden, sodass Reibung und Verschleiß darin nicht zu hoch sind, was eine technische und medizinische Herausforderung darstellt [Unsworth, 1995]. Nicht nur in Gelenken, sondern auch bei gleichzeitiger Verwendung von künstlichen und echten Zähnen kann es zu einem ungleichmäßigen Verschleiß führen, da die Materialien unterschiedliche Eigenschaften haben [Buciumeanu et al., 2017]. Die unerwünschte und schädliche Reibung begleitet den Menschen also nicht nur im Alltag in allen möglichen technischen Bereichen, sondern tritt sogar im Körper des Menschen auf, aufgrund dessen die Forschung der Reibung eine besondere Relevanz bekommt.

Die Suche nach den Lösungen zu den oben beschriebenen Problemen ist die Aufgabe der Tribologie, einer Wissenschaft, die auf der Zusammenarbeit von Physik, Chemie, Ingenieur- und Werkstoffwissenschaften basiert, und sich mit Reibung und Verschleiß beschäftigt [Czichos, 2015].

Es gibt einerseits grundlegende Tribologieforschung, die versucht, allgemeine tribologische Zusammenhänge zu untersuchen. Ein Beispiel dafür ist die Reibungsanalyse auf mikroskopischer Skala mit einem Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope* - AFM) [Park, 2005, Evstigneev et al., 2008, Kawai et al., 2016]. Andererseits findet auch anwendungsorientierte Forschung von speziellen tribologischen Systemen statt, die der Industrie ermöglicht, bestehende Produkte zu optimieren und neue, effizientere Produkte zu entwickeln. Dafür werden tribologische Prüfstände, sogenannte Tribometer, konstruiert, um entsprechende Modellversuche durchführen zu können. Ein Beispiel dafür ist das Ski-Schnee-Tribometer [Hasler et al., 2016], das Finger-Tribometer [Zhang et al., 2017], das Oszillationstribometer [Majdoub et al., 2014], das MEMS-Tribometer (micro-electro-mechanical-system) [Ku et al., 2010], das Tribometer für Reibungsmessungen in geschmolzener Schokolade [Masen and Cann, 2018]. Beide Arten der Forschung, sowohl die grundlegende als auch die anwendungsorientierte Seite der Tribologie, werden an der Justus-Liebig-Universität Gießen im Institut für angewandte Physik betrieben. Im Rahmen dieser Forschungen ist auch diese Dissertationsarbeit entstanden, deren Inhalt nun erläutert wird.

Da viele relevante Tribosysteme mit Öl geschmiert sind, werden im Rahmen dieser Arbeit überwiegend ölgeschmierte Systeme analysiert. Für die Reibungsexperimente im Öl wird ein an der Justus-Liebig-Universität Gießen gebautes pin-on-disk-Tribometer verwendet, in dem ein Stift auf einer Platte auf einer kreisförmigen Bahn bewegt wird, wobei der Reibungsvorgang in einer beheizten Ölwanne stattfindet. Dabei wird die Reibungskraft kontinuierlich gemessen. Diese Tribometerart ist sehr gängig [Straffelini et al., 2016, Ahmer et al., 2016, Segu et al., 2012] und wird vor allem wegen ihrer technischen Einfachheit oft eingesetzt.

Um die Wirkung des Öls effizienter zu machen, wurden im Laufe der Zeit Zusätze, sogenannte Öladditive, entwickelt, die ins Öl zugegeben werden, und dadurch die schmierende Wirkung des Öls deutlich verbessern, sodass die Reibung oder der Verschleiß zusätzlich reduziert werden. Eins von den ersten und von den bekanntesten verschleißmindernden Additiven ist ZDDP (Zinkdialkyldithiophosphat), das in den 1940er Jahren eingeführt wurde [Spikes, 2004]. Dieses Additiv bildet an den Kontaktflächen des Tribosystems eine dünne, aber sehr stabile Schicht und schützt dadurch die Oberflächen vor Verschleiß, die Reibung wird dadurch allerdings etwas höher. Ein entscheidender Nachteil bei Verwendung in Motorölen in Kraftfahrzeugen, der seit 1990er Jahren an Bedeutung gewinnt, besteht darin, dass durch ZDDP freiwerdendes Phosphoroxid die Lebensdauer von Abgaskatalysatoren deutlich senkt. Aus diesem Grund

darf ZDDP nur sehr gering dosiert werden. Ein weiteres gängiges Additiv ist MoDTC (Molybdändithiocarbamat), das auf den Kontaktoberflächen eine MoS₂-Schicht bildet, und dadurch die Reibung signifikant reduziert [Trindade et al., 2015]. ZDDP und MoDTC sind auch gleichzeitig anwendbar, sodass eine Kombination aus den beiden Schichten entsteht, die sowohl die Reibung als auch den Verschleiß reduziert [Ye et al., 2002, Spikes, 2015]. An dieser Stelle muss betont werden, dass beide Additive das Tribosystem und das Öl chemisch modifizieren, indem sie durch chemische Reaktionen eine schützende Schicht bilden. Dies kann allerdings bei manchen Anwendungen unerwünscht sein. Außerdem stoßen die klassischen Öladditive mittlerweile an ihre Grenzen, sodass bei diesen Produkten keine weitere Verbesserung mehr möglich ist. Deswegen haben die Nano- und Mikroteilchen basierte Additive in den letzten Jahren immer mehr Beachtung bekommen. Es werden verschiedenste Materialien in Form von Teilchen als Öladditive eingesetzt, um Reibung und Verschleiß zu minimieren. Dabei handelt es sich um Metalle, Metalloxide, Metallsulfide, Karbonate, Borate, Kohlenstoff in verschiedenen Formen, organische Materialien oder seltene Erdminerale [Shahnazar et al., 2016], wobei die Teilchen normalerweise als Kugeln oder Plättchen vorliegen und manchmal eine Schichtstruktur oder eine Nanoröhrchen-Struktur aufweisen [Dai et al., 2016]. Die Teilchenadditive führen im Gegensatz zu ZDDP und MoDTC zur Reibungs- und Verschleißreduktion hauptsächlich durch mechanische Effekte, indem sie vermutlich zwischen den Kontaktoberflächen rollen oder gleiten, die Löcher und andere Oberflächendefekte füllen, die Kontaktoberflächen polieren und an den Oberflächen adsorbieren und somit eine schützende Schicht bilden [Lee et al., 2009], wobei die genauen Wirkungsmechanismen von vielen Teilchenarten noch nicht komplett verstanden sind. Die größten Vorteile der Teilchenadditive bestehen darin, dass sie mit anderen Additiven kaum wechselwirken und chemisch neutral sind, schützende Schichten hauptsächlich mechanisch bilden und somit vom Oberflächentyp weniger abhängig sind, eine lange Lebensdauer im Tribosystem aufweisen und temperaturstabil sind [Spikes, 2015].

Passend zu der Entwicklung in Tribologie wird im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges Schichtsilikat-basiertes Mikroteilchen-Öladditiv von der Firma Rewitec GmbH untersucht, das vor wenigen Jahren patentiert [Bill, 2014] und bereits in einem Übersichtsartikel [Zhang, 2013] erwähnt wurde. Rewitec-Additiv ist ein komplexes Produkt, das hauptsächlich aus Schichtsilikaten Muskovit und Talkum besteht. Außerdem enthält es Bentonit, das ebenfalls zu 60 - 80 % aus einem Schichtsilikat (Montmorillonit) besteht. Weitere Komponenten sind Graphit, Dispergiermittel und Basisöl. Die genauen Angaben zu der Rezeptur sind im Patent [Bill, 2014] unter Typ 8 zu finden. Der Einsatz von Schichtsilikaten als Öladditiv ist zwar nicht neu, und es gab bereits in den

letzten Jahren einige Veröffentlichungen zu diesem Thema [Du et al., 2016, Du et al., 2017, Xu et al., 2013, Yu et al., 2010, Zhang et al., 2010, Zhao et al., 2012], allerdings liefern sie weder ein universelles und vollständiges Modell zur Wirkungsweise noch eine Information darüber, wie sich die Schichtsilikate in einem so komplexen Produkt wie Rewitec verhalten. Außerdem wurden die Schichtsilikate bis jetzt nur in sehr wenigen Schmierstoffen getestet, sodass es noch unklar ist, ob sie universell in allen gängigen Ölen funktionieren können. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit umfangreiche, systematische Untersuchungen des Rewitec-Additivs in verschiedenen Ölen bei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Reibungsmessungen im Tribometer werden mit der Oberflächenanalyse von den beanspruchten Kontaktflächen mit Hilfe von Lasermikroskopie und XPS ergänzt. Auf Basis der entstandenen Ergebnisse wird ein tribologisches Modell zur Funktionsweise des Additivs erstellt.

Ein weiteres tribologisches System, das in dieser Arbeit betrachtet wird, gehört zu sehr speziellen Tribosystemen und kommt aus dem Prozess des Präzisionsblankpressens optischer Gläser. Dieses Verfahren wird immer häufiger eingesetzt, denn es ist deutlich günstiger für die Hersteller, die optischen Glaslinsen durch das Pressen bei hohen Temperaturen zu formen, anstatt das Glas mechanisch zu schleifen, zu polieren und zu läppen [Zhang and Liu, 2017]. Bei dem Pressvorgang kommt es allerdings laut Firma Aixtooling GmbH zu hohem Verschleiß des Presswerkzeugs und somit zum Werkzeugausfall, was die Produktionskosten enorm steigert. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit ein maßgeschneidertes Hochtemperatur-Tribometer konstruiert, um den durch das Pressen entstehenden Reibungsvorgang zu untersuchen. Die Grundidee von diesen Modellversuchen besteht darin, dass ein Metallstift auf einer Glasplatte bei einer hohen Temperatur bewegt wird, und der Reibungsvorgang analysiert wird. Dabei wird das System teilweise so stark erhitzt, dass das Glas weich und verformbar wird. Mit diesen Experimenten wird der erste Schritt bei der tribologischen Analyse der Gläser bei hohen Temperaturen gemacht, denn zurzeit sind keine wissenschaftliche Veröffentlichungen zu diesem Thema bekannt. Das Ziel besteht also darin, erste Erkenntnisse über Tribologie des Glases zu gewinnen, die möglicherweise auch helfen, den Prozess des Präzisionsblankpressens besser zu verstehen bzw. zu optimieren.

2 Theoretische Grundlagen der Tribologie

Um tribologische Systeme und Vorgänge quantitativ beschreiben zu können, sind bestimmte Größen und Modelle notwendig. Diese werden im ersten Unterkapitel 2.1 dieses Abschnitts präsentiert. Anschließend wird man auf theoretische Aspekte eingehen, die für in dieser Arbeit untersuchte Systeme relevant sind. Als Vorbereitung auf das dritte Kapitel über ölgeschmierte Systeme wird Teil 2.2 eine Übersicht über Schmierstoffe und ihre Eigenschaften enthalten. Dabei werden die gängigen Arten der reibungs- und verschleißmindernden Additive und ihre Wirkungsmechanismen vorgestellt. Für das vierte Kapitel über Glas-Metall Tribologie werden relevante physikalische Eigenschaften des Glases bei hohen Temperaturen erklärt, sodass in diesem Kapitel eine theoretische Basis geschaffen wird, mit deren Verwendung im Folgenden die Ergebnisse analysiert und in den wissenschaftlichen Zusammenhang eingeordnet werden können.

2.1 Relevante Größen der Tribologie

Wie in der Einleitung (Kapitel 1) bereits erwähnt wurde, spielt Reibung eine der zentralen Rollen in dieser Arbeit und in der Wissenschaft Tribologie. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt eine genaue Definition des Begriffs Reibung genannt, und außerdem werden verschiedene Arten der Reibung mit ihren Besonderheiten beschrieben. Da die Reibung nicht allein auftritt, sondern vom Verschleiß begleitet wird, wird diese tribologische Größe ebenfalls definiert und ihre Arten werden genannt. Außer dieser zwei allgemein bekannten Größen, wird in diesem Kapitel die Größe Rauheit eingeführt, die bei einer genaueren Analyse der Reibungsvorgänge von Bedeutung sein wird, denn sogar glatt aussehende Oberflächen besitzen immer Mikrorauheiten, die aus zahlreichen Mikrospitzen und Mikrolöchern bestehen und den Reibungsvorgang enorm beeinflussen. Zur Anschaulichkeit sind in Abb. 1 mikroskopische Kontaktflächen schematisch dargestellt, wodurch verdeutlicht wird, dass scheinbare und reale Kontaktflächen unterschiedlich groß sind, was bei folgenden Überlegungen entscheidend sein wird. Außerdem werden in diesem Kapitel die Unterschiede zwischen den realen Systemen und den theoretischen Modellen verdeutlicht.

2.1.1 Reibung

Unter Reibungskraft, deren Reduktion in vielen Systemen schon seit einigen Jahrtausenden bestrebt wird, versteht man eine der Bewegung eines Körpers entgegengesetzt gerichtete Kraft, die auftritt, wenn der Körper während der Bewegung im Kontakt mit einem anderen Körper ist, oder sich durch eine Flüssigkeit oder Gas bewegt. Bei

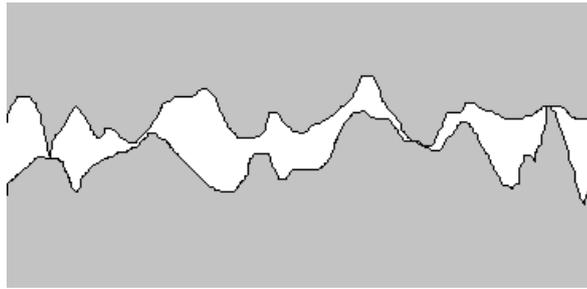


Abbildung 1: Schematische Darstellung von zwei mikroskopischen Kontaktoberflächen mit zahlreichen Mikrorauheiten. Hier ist sofort erkennbar, dass scheinbare und reale Kontaktoberflächen unterschiedlich groß sind.

der Reibung zwischen zwei Festkörpern wird es zwischen Haft-, Gleit- und Rollreibung unterschieden [Stöcker, 2010]. Da man sich im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich mit Gleit- und Rollreibung beschäftigen wird, werden diese zwei Reibungsarten in diesem Unterabschnitt detailliert erläutert. Die Haftreibung wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht vorkommen, wird aber trotzdem zur Vollständigkeit ebenfalls beschrieben.

Haftreibung oder auch Ruhereibung tritt nur dann auf, wenn die relative Geschwindigkeit zweier im Kontakt zueinander stehenden Körper gleich Null ist [Stöcker, 2010]. Somit ist diese Art der Reibung ein Sonderfall, weil hier keine Bewegung stattfindet. Wird auf einen der Körper eine zur Bewegung treibende äußere Kraft ausgeübt, beginnt der Körper sich erst dann zu bewegen, wenn die Haftreibungskraft überwunden ist. Der Betrag der maximalen Haftreibungskraft wird mit der Formel $F_H = \mu_H \cdot F_N$ berechnet, wobei μ_H der vom Material und Oberflächenbeschaffenheit abhängige Haftreibungskoeffizient und F_N die im Kontakt wirkende Normalkraft ist. Diese Art der Reibungskraft ist zwar für manche technische Systeme relevant, wird aber in dieser Arbeit nicht behandelt.

Gleitreibung tritt auf, wenn sich zwei im Kontakt stehende Körper relativ zueinander bewegen, und wirkt entgegen der Bewegungsrichtung. Laut Theorie ist die Gleitreibungskraft in einem idealisierten System von der Größe der Kontaktfläche und der Bewegungsgeschwindigkeit unabhängig [Stöcker, 2010] und wird durch die Formel $F_G = \mu_G \cdot F_N$ berechnet, wobei μ_G der vom Material und Oberflächenbeschaffenheit abhängige Gleitreibungskoeffizient und F_N die im Kontakt wirkende Normalkraft ist [Demtröder, 2008]. Diese Art der Reibung wird im späteren Verlauf der Arbeit durch zahlreiche Experimente bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht. Erzeugt wird sie dadurch, dass auf einer Platte ein Pin von einem Elektromotor bewegt wird, sodass die Spitze des Pins auf der Plattenoberfläche gleitet.

Rollreibung entsteht bei einer Rollbewegung eines runden Körpers und wirkt entgegen der Bewegungsrichtung. Ähnlich wie die Gleitreibung wird der Betrag der Rollreibungskraft mit der Formel $F_R = \mu_R \cdot F_N$ berechnet, wobei μ_R der von Material und Oberflächenbeschaffenheit abhängige Rollwiderstandskoeffizient und F_N die im Kontakt wirkende Normalkraft ist [Tipler and Mosca, 2009]. Die Rollreibung wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls experimentell untersucht und wird erzeugt, indem in einem aus zwei Scheiben und einem Zylindersatz bestehenden Zylinderrollenlager eine der Scheiben gedreht wird, und dadurch die Zylinder ins Rollen gebracht werden. In realen tribologischen Systemen kommt allerdings die reine Rollreibung selten vor, denn die rollenden Körper haben oft Schlupf, sodass sie gleichzeitig rollen und gleiten.

In den einfachsten theoretischen Reibungsmodellen, die oft eine gute Näherung darstellen, hängt die Reibungskraft nur von den Materialien der beiden Kontaktflächen und von der aufgebrachten Normalkraft ab. Wenn es allerdings der Realität entsprechen würde, dann könnte man die tribologischen Systeme ausschließlich durch die Wahl der geeigneten Materialien und Variation der Normalkraft optimieren, was selbstverständlich nicht der Fall ist. Um die Abweichungen von den einfachsten theoretischen Modellen nachzuvollziehen, ist eine Analyse der mikroskopischen und nanoskaligen Effekte des Reibungsvorgangs notwendig, denn der Ursprung der Reibungskräfte liegt hauptsächlich bei den physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen, die sich in den obersten Schichten der beiden Kontaktflächen befinden [Demtröder, 2008]. Da Reibung im Prinzip nichts anderes als ein Bewegungswiderstand ist, der einen Teil der Bewegungsenergie verbraucht, müssen die Mechanismen der Energiedissipation genauer betrachtet werden.

Ein bedeutender Reibungsmechanismus ist **Adhäsion**, die dadurch entsteht, dass die beiden Kontaktoberflächen Adhäsionsbindungen bilden, die anschließend mit einem Energieaufwand gebrochen werden [Czichos, 2015]. Metalle und insbesondere Edelmetalle neigen dazu, metallische Bindungen, sogenannte Metallschweißbrücken, zu bilden. Dieser Effekt kann verhindert oder zumindest reduziert werden, indem man die beiden Kontaktflächen zum Beispiel durch eine passivierende Oxidschicht oder eine Schmierstoffschicht trennt [Popov, 2010]. Des Weiteren findet bei einem Reibungsvorgang ständig plastische **Deformation** der Kontaktflächen statt, die Energiedissipationen verursacht [Czichos, 2015]. Ein weiterer Reibungsmechanismus ist **Furchung**, die auftritt, wenn zwei Reibungskörper unterschiedliche Härte aufweisen, und kennzeichnet sich dadurch, dass die Spitzen der Oberflächenrauheiten des härteren Körpers in das weichere Material eindringen und Furchen bilden. Die Furchenbildung leistet ebenfalls einen Beitrag zu den reibungsbedingten Energieverlusten. Die durch Reibung verlorene

Bewegungsenergie wird zu einem großen Teil in Wärme umgewandelt, wird aber auch in Phononen- und Elektronenanregungen, Gitterdeformation, Bruchvorgänge, Phasentransformationen oder tribochemische Reaktionen eingesetzt [Czichos, 2015]. In der Praxis treten die oben aufgelisteten Dissipationskanäle häufig gleichzeitig auf und sind kaum voneinander trennbar, was die Analyse der Reibungsvorgänge besonders kompliziert macht.

2.1.2 Verschleiß

Obwohl Reibung und Verschleiß normalerweise gleichzeitig auftreten, sind es unterschiedliche Phänomene, denen unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen können, sodass es keine direkte Korrelation zwischen den beiden Größen gibt [Popov, 2010]. Verschleiß ist ein Effekt des fortschreitenden Materialverlusts aus der Oberfläche eines Festkörpers, der durch tribologische Beanspruchung verursacht wird [Czichos, 2015], und je nach physikalischem oder chemischen Mechanismus, durch den die Materialabtragung hervorgerufen wird, wird Verschleiß in vier Grundarten aufgeteilt: abrasiver und adhäsiver Verschleiß, Oberflächenermüdung und Verschleiß durch tribochemische Reaktionen [Popov, 2010].

Abrasiver Verschleiß entsteht bei Reibung zweier Körper mit deutlich unterschiedlicher Härte, oder wenn sich im Kontakt zwischen den beiden Körpern relativ harte Teilchen befinden [Popov, 2010]. Dabei dringen die Rauheitsspitzen des härteren Körpers in den weicheren Körper und erzeugen dadurch Furchen, sodass dadurch das Material abgetragen wird. Dies wird *zwei-Körper-Verschleiß* genannt. Falls sich im Medium zwischen den beiden Kontaktflächen harte abrasive Teilchen befinden, handelt es sich um sogenannten *drei-Körper-Verschleiß*. Das Volumen des verschleißenen Materials kann nach Archard'schem Gesetz durch die Formel $V = \frac{k_{abr} F_N}{\sigma} x$ abgeschätzt werden, wobei k_{abr} der von der Topographie der Oberfläche abhängige Verschleißkoeffizient, F_N die im Kontakt wirkende Normalkraft, σ die Härte des Materials und x der zurückgelegte Weg ist. Für zwei-Körper-Systeme liegt der Wert von k_{abr} typischerweise zwischen 0,005 und 0,06, für drei-Körper-Systeme bei ca. 0,001 [Popov, 2010], sodass aus geometrischer Sicht Teilchen weniger Verschleiß verursachen als eine harte Oberfläche des Gegenkörpers. Dieser Effekt kann genutzt werden, indem in Systeme bewusst Teilchen-Additive zugegeben werden, die die tribologischen Kontakte trennen und somit den Verschleiß reduzieren. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Verschleißrate nur dann konstant bleibt und mit der oben genannten Formel im Einklang steht, solange sich die Kontaktflächen nicht verändern. In realen Systemen passen sich allerdings die Oberflächen nach einer Einlaufphase aneinander an, sodass die Ver-

schleißrate exponentiell sinkt, da die Unebenheiten gefüllt oder abgeschliffen werden. Der zeitliche Verlauf des abrasiven Verschleißvolumens kann dann durch die Formel $V(t) = V_{ges}(1 - e^{-\beta t})$ beschrieben werden [Mulhearn and Samuels, 1962]. Der Fakt, dass die Einlaufphase sich durch eine Exponentialfunktion beschreiben lässt, wird im Laufe dieser Arbeit genutzt, um durch eine Modifizierung der Tribosysteme entstehende Einlaufphasen zu beschreiben. Abrasiver Verschleiß kann durch Verwendung von sehr glatten Oberflächen mit ähnlicher Härte reduziert werden.

Während dem abrasiven Verschleiß hauptsächlich mechanische Wechselwirkungen zugrunde liegen, basiert der **adhäsive Verschleiß** auf Bildung der atomaren und molekularen Bindungen und findet bei Körpern sowohl gleicher als auch unterschiedlicher Härte statt. In Systemen mit Materialien ähnlicher Härte ist diese Verschleißart besonders bemerkbar, da der sonst dominierende abrasive Verschleiß in solchen Systemen niedriger wird. Adhäsiver Verschleiß kommt dadurch zustande, dass sich die Rauheitsspitzen der beiden Körper bei Berührung "zusammenschweißen" und anschließend beim Trennen der beiden Oberflächen mit Materialverlust in Form von Verschleißteilchen brechen [Popov, 2010]. Vor allem bei Metallen ist dieser Effekt besonders ausgeprägt und sein mikroskopischer Ursprung besteht darin, dass die Rauheitsspitzen der beiden Körper bei einer Druckausübung plastisch verformt werden, und ab einem kritischen Druck miteinander metallische Bindungen eingehen, und somit sogenannte *Metallschweißbrücken* oder *Kaltverschweißungen* bilden. Dabei handelt es sich bei Adhäsion um gleiche chemische Bindungen, die auch für den Zusammenhalt der Festkörper zuständig sind [Czichos, 2015]. Ähnlich wie bei abrasivem Verschleiß lässt sich das Verschleißvolumen nach Archard'schem Gesetz mit der Formel $V = \frac{k_{adh} F_N}{\sigma} x$ abschätzen, wobei k_{adh} der systemabhängige Verschleißkoeffizient, F_N die im Kontakt wirkende Normalkraft, σ die Härte des Materials und x der zurückgelegte Weg ist [Popov, 2010]. Der Wert von k_{adh} beträgt bei ungeschmierten, metallischen Systemen 10^{-3} und kann durch ein gutes Schmiermittel auf 10^{-6} oder 10^{-7} reduziert werden. Durch einen Vergleich des abrasiven und adhäsiven Verschleißkoeffizienten stellt man fest, dass der abrasive Verschleiß tendenziell zu mehr Materialverlust führt als der adhäsive Verschleiß. Adhäsiver Verschleiß kann weiter reduziert werden, indem man entweder die Oberflächen durch eine Schicht passiviert (z.B. Oxidschicht), sodass keine Bindungen gebildet werden, oder durch eine Druckreduktion, sodass der notwendige kritische Druck nicht erreicht wird. Da eine Druckreduktion durch Senkung der Normalkraft nicht in jedem System möglich ist, kann der Druck durch Maximierung der realen Kontaktfläche reduziert werden, indem möglichst glatte Oberflächen eingesetzt werden.

Im Gegensatz zu den ersten beiden Verschleißarten tritt **Oberflächenermüdung** erst auf, wenn das Material dauerhaft tribologisch beansprucht wird, wobei die ersten Oberflächenänderungen erst nach einer bestimmten Beanspruchungsdosis erscheinen [Popov, 2010]. Die Stärke des Verschleißes durch Ermüdung hängt vor allem von der Belastungsamplitude und der Zyklenzahl ab [Czichos, 2015]. Dabei beginnt der Verschleiß mit einer von außen unsichtbaren Akkumulation von Gitterverzerrungen und Gitterfehlern im Material, der die Entstehung von Mikrorissen folgt. Anschließende Rissausbreitung und Rissvereinigung kann zum endgültigen Bruch des Materials führen.

Verschleiß durch **tribochemische Reaktionen** entsteht durch eine chemische Modifizierung der Oberfläche, die eine Materialabtragung erleichtert [Popov, 2010]. Dabei muss eine chemische Reaktion zwischen den Kontaktflächen und Materialien aus dem Umgebungsmedium stattfinden, die durch die tribologische Beanspruchung ermöglicht oder zumindest begünstigt wird. Solche chemische Reaktionen führen allerdings nicht zwangsläufig zu einer Erhöhung des gesamten Verschleißes, denn zum Beispiel durch eine Modifizierung der Metalloberflächen kann Adhäsion deutlich reduziert werden, weil die Bildung der metallischen Bindungen eingeschränkt wird [Czichos, 2015].

In realen Tribosystemen treten normalerweise mehrere Verschleißarten gleichzeitig auf, sodass sich der gesamte Verschleiß aus einer Überlagerung aller Verschleißarten ergibt [Czichos, 2015]. Dabei ist es oft schwer oder sogar unmöglich, die einzelnen Verschleißbeiträge voneinander zu trennen, was eine detaillierte Verschleißanalyse deutlich erschwert.

2.1.3 Oberflächenrauheit

In diesem Kapitel wurden bereits Begriffe wie "rau" oder "glatt" verwendet, die den Zustand der Oberflächentopographie allerdings nur grob beschreiben und sehr ungenau sind, weil sich jeder Leser darunter möglicherweise etwas Anderes vorstellt. Um diese Uneindeutigkeit zu beseitigen und die Rauheit einer Oberfläche zu quantifizieren, wurden Größen *mittlere Rauheit* R_a (*roughness average*), *quadratisch gemittelte Rauheit* R_q (*root-mean-square roughness*) und andere Parameter eingeführt, um alle möglichen geometrischen Eigenschaften der Oberfläche quantitativ zu beschreiben. In dieser Arbeit wurde die Oberflächenrauheit mit Hilfe eines konfokalen Lasermikroskops *Keyence VK-9710* mit Wellenlänge des Lasers 408 nm analysiert. Die Werte R_a und R_q wurden mit Einsatz der Auswertungsprogramme *Gwyddion* und *VK3-Analyzer* elektronisch berechnet. Dabei wurden folgende Formeln verwendet [Klapetek et al., 2018]:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |z_j - \bar{z}| \quad (1)$$

Die mittlere Rauheit R_a ist dabei die einfachste Art der Beschreibung von Rauheit. Man berechnet in jedem Punkt j mit der Höhe z_j eines bestimmten Bereichs die Höhenabweichung von dem Mittelwert \bar{z} . Der Mittelwert dieser Abweichungen ist die mittlere Rauheit R_a .

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (z_j - \bar{z})^2} \quad (2)$$

Um den Wert von R_q zu bestimmen, wird in jedem Punkt j die Höhenabweichung zwischen z_j und dem Mittelwert \bar{z} berechnet und anschließend wird dieser Wert quadriert. Schließlich wird der Mittelwert von den berechneten quadrierten Größen gebildet und daraus wird die Wurzel gezogen, sodass die quadratisch gemittelte Rauheit entsteht.

Laut Theorie soll die Rauheit nicht mit einer Summe berechnet werden, wie es die gängigen Auswertungsprogramme tun, sondern mit einem Integral [Lou et al., 1998]. Allerdings werden die Aufnahmen der Oberflächen digital aufgenommen und ausgewertet, und die Daten liegen in Form einer Matrix vor, sodass keine Integralrechnung möglich ist und eine Näherung durch Summe nicht vermeidbar ist.

Wie in diesem Kapitel bereits beschrieben wurde, ist es sinnvoll, die Rauheit so niedrig wie möglich zu halten, um vor allem den abrasiven und adhäsiven Verschleiß zu minimieren. Falls allerdings das System mit Öl geschmiert wird, darf die Oberfläche nicht zu glatt sein, weil das Öl dann aus dem Kontakt rausgepresst wird. Aus diesem Grund braucht das Öl Reservoirs, sogenannte Öltaschen, in denen es sich aufhalten kann. Die beste Lösung wäre also eine sehr glatte, aber nicht zu glatte Oberfläche, wobei die genauen Werte vom System abhängen.

2.2 Schmierstoffe und Additive

Bei den ölgeschmierten Tribosystemen muss berücksichtigt werden, dass das Öl den Reibungsvorgang erheblich beeinflusst, sodass die im Kapitel 2.1 eingeführten Konzepte nicht direkt auf geschmierte Systeme angewendet werden können und erweitert werden müssen. Außerdem wird das Öl üblicherweise additiviert, wobei die Additive die Schmiereigenschaften des Öls und den Kontaktflächenzustand verändern können. Die durch Verwendung des Öls und der Öladditive entstehenden Unterschiede werden in diesem Kapitel beschrieben.

2.2.1 Schmierfilmdicke: Stribeck-Kurve

Um Ölschmierung optimal einzusetzen und die Reibung zu minimieren, darf die Schmierfilmdicke zwischen den beiden Kontaktflächen weder zu dünn noch zu dick sein, weil es sonst entweder zu einer nicht ausreichenden Schmierung oder zu einer erhöhten viskosen Reibung führt. Bei den ölgeschmierten Systemen hängt die Schmierfilmdicke (und somit auch die Reibungskraft) zwischen den beiden Reibungskörpern von mehreren Parametern ab, die von Stribeck um die Wende zum 20. Jahrhundert systematisch untersucht wurden [Popov, 2010]. Die Ergebnisse seiner Forschung wurden in der nach ihm benannten Stribeck-Kurve zusammengefasst (Abb. 2).

Laut Stribeck ist die Schmierfilmdicke in ölgeschmierten Systemen proportional zu der Viskosität des Öls, proportional zu der Relativgeschwindigkeit der beiden Reibungskörpern und antiproportional zu der im Kontakt wirkenden Normalkraft [Murrenhoff, 2010]. Da die Viskosität des Schmiermittels und die wirkende Normalkraft in den meisten Systemen nicht beliebig variabel sind, kann man sie im Folgenden zur Einfachheit als konstante, vorgegebene Größen betrachten und sich auf den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit und der Schmierfilmdicke fokussieren. Bei einer sehr niedrigen Geschwindigkeit herrscht das Regime der Grenzreibung, bei der das Öl aus dem Kontaktbereich fast komplett verdrängt wird. Da die Kontaktflächen dabei effektiv ungeschmiert sind und sich unmittelbar kontaktieren, ist die Reibung in dem Regime sehr hoch. Mit steigender Geschwindigkeit wächst die Schmierfilmdicke, und wenn sie eine ähnliche Größenordnung wie die Oberflächenrauheit erreicht, spricht man vom Mischreibungsregime. Die Last wird in dem Fall zwischen den sich noch berührenden Rauheitsspitzen und dem Schmierfilm verteilt. Die Reibung sinkt dabei mit steigender Geschwindigkeit, bis sie ein Minimum erreicht (Abb. 2). Bei weiterer Geschwindigkeitserhöhung steigt die Schmierfilmdicke, sodass sie deutlich größer als die Rauheit wird. Da dadurch der Anteil der viskosen Reibung ansteigt, wird die Reibung höher. Der

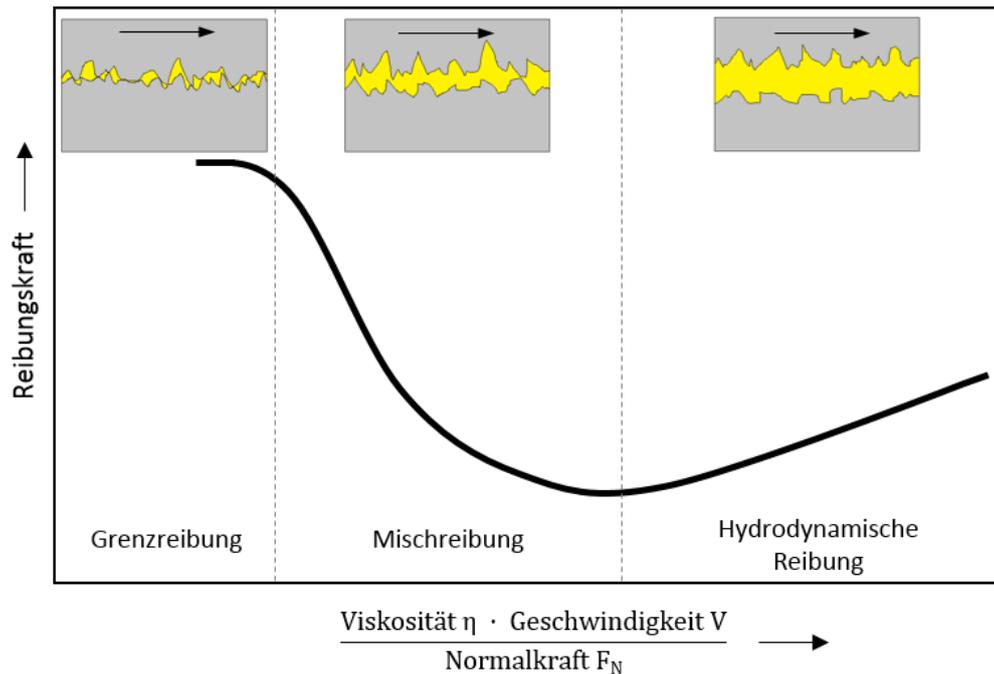


Abbildung 2: Stribeck-Kurve: schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Reibungskraft und den Stribeck-Parametern (Ölviskosität, Geschwindigkeit, Normalkraft). Zur Anschaulichkeit wurde zu jedem Reibungsregime eine Ölschicht zwischen den Kontaktflächen mit der entsprechenden Dicke eingezeichnet.

ansteigende Bereich der Stribeck-Kurve nach dem Reibungsminimum gehört zu dem hydrodynamischen Reibungsregime.

Wie oben beschrieben, ist es notwendig zu wissen, in welchem Bereich der Stribeck-Kurve das Tribosystem betrieben wird, denn hier liegen absolut unterschiedliche Reibungsmechanismen zugrunde. Deswegen wurde ganz am Anfang dieser Arbeit mit dem verwendeten pin-on-disk Tribometer eine Stribeck-Kurve aufgenommen, um zu bestimmen, welche Geschwindigkeiten bzw. Drehzahlen welchem Stribeck-Bereich entsprechen. Dabei wurden bei einer gewählten, festen Normalkraft (7 N) mit einem bestimmten Öl (Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320) bei 70°C alle Drehzahlen zwischen 0 und 4000 min^{-1} in 100er Schritten abgefahren, und die Reibungskraft wurde gemessen. Dies wurde vierfach wiederholt und die Werte wurden gemittelt. Die auf diese Art und Weise experimentell gemessene Stribeck-Kurve ist in Abbildung 3 dargestellt. Es fällt auf, dass die einzelnen Kurven nicht sehr gleichmäßig verlaufen und immer wieder kleine Instabilitäten aufweisen. Wenn man allerdings andere tribologische Experimente in der Literatur anschaut, stellt man fest, dass nur sehr wenige Tribometer einen stabilen Lauf aufweisen, und ein gewisses Rauschen und kleine Instabilität in Tribologie üblich und unvermeidbar sind. Wie erwartet, beginnt die Kurve bei niedrigen Geschwindigkeiten mit einem Maximalwert. Anschließend sinkt die Reibung kontinu-

ierlich mit steigender Drehzahl, wobei es ab ca. 3000 min^{-1} zu einer Sättigung kommt, und die Reibungskraft bleibt annähernd konstant. Einen anschließenden Anstieg der Reibung erkennt man nicht, was offensichtlich daran liegt, dass das hydrodynamische Reibungsregime bei Drehzahlen höher als 4000 min^{-1} beginnt, die hier aus technischen Gründen nicht erreicht werden können.

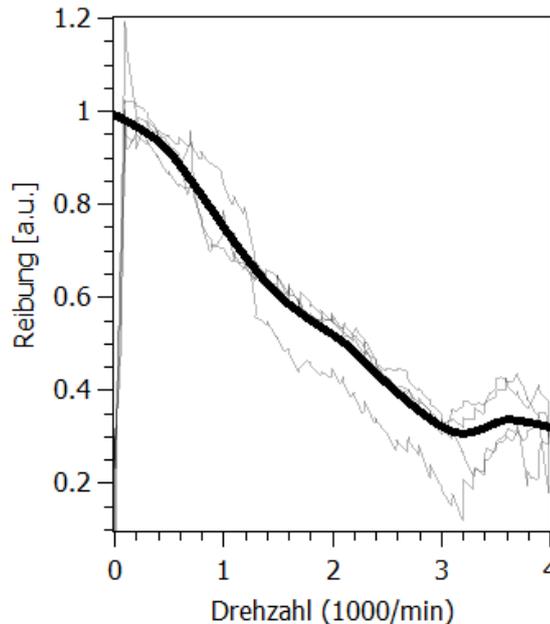


Abbildung 3: Stribeck-Kurve, gemessen mit dem an der Justus-Liebig-Universität Gießen gebauten pin-on-disk Tribometer im Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320 bei 70°C und einer Normalkraft von 7 N . Die Drehzahl wurde von 0 bis 4000 min^{-1} in 100 er Schritten (15 Sekunden pro Schritt) variiert. Die Stribeck-Kurve wurde vierfach aufgenommen (zweifach von unten nach oben und zweifach von oben nach unten) und die 4 ähnlich verlaufenden Kurven wurden gemittelt. Die Messung wurde nach der Einlaufphase durchgeführt, sodass das System einen stabilen Lauf aufwies.

Für die Durchführung der tribologischen Experimente zur Analyse der Öladitive ist der Bereich der Grenzreibung nicht optimal, denn in diesem Fall kann man nicht von einer vollwertigen Schmierung sprechen. Der Bereich der hydrodynamischen Reibung ist ebenfalls unpassend, denn vor allem die oberflächenmodifizierenden Additive können hier die Reibung kaum beeinflussen, da die Oberflächen gar nicht zum Kontakt kommen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit, wie auch in vielen anderen Tests [Rapport et al., 2003, Dai et al., 2016, Spikes, 2015, Kruhoffer and Loos, 2017], im Bereich der Mischreibung gearbeitet, in dem die Wirkung der Additive am ausgeprägtesten sein soll. Dafür wird eine Drehzahl von 2500 min^{-1} (Absolutgeschwindigkeit 2 m/s) gewählt, die eindeutig dem Mischreibungsregime zuzuordnen ist. Mehr Details zum verwendeten Tribometer und zu den Messparametern wird es im Kapitel 3.1 geben.

2.2.2 Gängige Öladditive

Um im späteren Verlauf dieser Arbeit die Wirkungsweise des untersuchten Rewitec-Additivs besser einordnen zu können, werden an dieser Stelle die gängigsten Additive zur Optimierung von tribologischen Eigenschaften präsentiert. Dazu gehören unter anderem ZDDP (Zinkdialkyldithiophosphat), Molybdän-basierte Additive (z.B. MoDTC, MoS₂), funktionalisierte Polymere (Polypropylen) und Nano- und Mikroteilchen-Additive (WS₂) [Spikes, 2015, Shizhu and Ping, 2012]. Die genannten Additive haben eine verschleiß- oder reibungsmindernde Wirkung, es existieren aber auch Additive mit anti-oxidant-, anti-korrosiv- und vielen anderen Wirkungen. Die Eigenschaften der besonders bekannten und oft eingesetzten Additive sind im Folgenden beschrieben.

ZDDP

ZDDP oder Zinkdialkyldithiophosphat ist ein verschleißminderndes Öladditiv, das ebenfalls als Antioxidant wirkt und Oberflächen gegen Korrosion schützt [Minfray et al., 2006]. Das Additiv wurde vor ca. 70 Jahren hauptsächlich für die Anwendung in Luftfahrtmaschinen entwickelt. Ziemlich schnell wurden die Vorteile von ZDDP auch im Bereich der Automobilindustrie erkannt, und schon seit mehreren Jahrzehnten ist dieses Additiv in fast allen gängigen Motorölen, aber auch in Getriebe- und Industrieölen enthalten [Spikes, 2004].

Das ZDDP-Additiv funktioniert, indem es eine schützende Triboschicht auf Metalloberflächen bildet. Um diese Schicht aufzubauen, müssen die Zinkdialkyldithiophosphat-Moleküle die Metalloberfläche erreichen und sich durch Diffusion und Adsorption an der Oberfläche ablagern. Bei der Adsorption wird eine Bindung zwischen Eisen der Metalloberfläche und Schwefelatom der P=S-Bindung von ZDDP gebildet. Falls Eisen (oder andere Metallatome) im Material nicht oder in kleinen Mengen vorhanden ist, werden Adsorbate physikalisch an die Oberfläche gebunden. Es gibt zwei Möglichkeiten einer Schichtbildung durch ZDDP: entweder durch rein thermische Effekte oder durch Reibung. Beide Vorgänge wurden sehr genau untersucht [Spikes, 2004]:

- **Thermische Schichtbildung:**

Wenn sich Metalle im Kontakt mit einer ZDDP-Lösung bei einer Temperatur über ca. 100°C befinden, dann werden auf der Metalloberfläche Inseln gebildet, die anschließend zu einem homogenen dünnen Film zusammenwachsen. Dieser Film besteht aus Polyphosphaten und kann 10 bis 400 nm dick sein. Die Dicke der Schicht hängt proportional mit der Temperatur zusammen und ist von dem Oberflächenmaterial abhängig. Während der Schichtbildung werden Zinkatome

in ZDDP-Molekülen durch Eisenatome (oder andere vorhandene Metallatome) ersetzt, und somit werden Bindungen mit der Oberfläche gebildet. Dabei werden Zinkionen frei. Der chemische Vorgang der Schichtbildung ist noch nicht eindeutig verstanden und konnte bis jetzt nur indirekt erforscht werden.

Die auf solchen Schichten durchgeführten Reibungsexperimente haben gezeigt, dass sie ziemlich resistent gegen Verschleiß sind und auch nach Langzeitmessungen von über 12 Stunden auf den Oberflächen nachweisbar sind [Bancroft et al., 1997].

- **Bildung einer Triboschicht durch Reibung:**

Der ZDDP-Tribofilm wird auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen gebildet als der 'thermische' ZDDP-Film. Der Bildungsprozess ist schon ab 50°C möglich. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt diesen Prozess. Dabei entsteht der Film nur auf den mechanisch beanspruchten Stellen, da der Bildungsprozess durch Gleitreibung aktiviert wird. Eine Beanspruchung durch Rollreibung ist nicht ausreichend. Außerdem darf die Dicke des hydrodynamischen Ölfilms zwischen den beiden Gleitoberflächen nicht signifikant größer sein als die Rauheit der Oberfläche. Die Filmbildung ist nicht nur in makroskopischen Tribosystemen wie Verbrennungsmotoren oder Getrieben möglich, sondern auch in mikroskopischen Systemen. Dies ist mit einem Experiment mit Rasterkraftmikroskopie belegt worden [Gosvami et al., 2015]. Man hat ein mit Eisen beschichtetes Siliziumsubstrat mit einer Spitze gekratzt und dabei die Schichtbildung in-situ beobachtet. Auf diese Weise hat man den mechanisch induzierten Schichtwachstumsprozess auf der Nanometerskala verifiziert.

Der entstehende Tribofilm ist chemisch zu dem 'thermischen' Film sehr ähnlich. Die Schichtdicke liegt auch in der gleichen Größenordnung und beträgt 50 bis 150 nm. Genauso wie beim 'thermischen' Film werden zuerst Inseln gebildet, die einige μm breit sind und allmählich zu einer fast kontinuierlichen Schicht zusammenwachsen.

Der Bildungsprozess der ZDDP-Triboschicht ist noch nicht endgültig verstanden, aber es wird davon ausgegangen, dass die Triboschichtbildung durch bei Gleitreibung entstehende Scherspannung aktiviert wird [Zhang and Spikes, 2016].

Insgesamt gibt es drei für die Verschleißreduktion entscheidende Effekte von ZDDP: (1) Bildung einer schützenden Triboschicht, (2) Neutralisierung von korrosiven Peroxiden durch chemische Reaktionen und (3) Neutralisierung von harten abrasiven Eisenoxidpartikeln ebenfalls durch chemische Reaktionen.

Die schützende Schicht (1) leistet dabei den entscheidenden Beitrag zur Verschleißreduktion und ist eine rein mechanische Barriere, die den direkten Kontakt von Metallen oder metallischen Oxiden verhindert und somit auch gegen Adhäsion schützt. Diese Schicht ist mechanisch sehr stabil und wird ständig mit aus dem Öl kommenden Additiv nachgebaut. Wenn man das Additiv aus dem Öl entfernt und somit den Schichtbau stoppt, wird die Schicht auch nach einiger Zeit immer noch ihre Funktionen erfüllen und stabil bleiben.

Das Additiv hat allerdings auch Nachteile: es erhöht die Reibung [Aldana et al., 2014]. Der Effekt kommt dadurch zustande, dass die Stribeck-Kurve des Tribosystems durch die Bildung einer ZDDP-Triboschicht nach rechts verschoben wird. Es sind also höhere Geschwindigkeiten notwendig, um in einem bestimmten Bereich der Stribeck-Kurve zu bleiben. Die Geschwindigkeit ist aber in den meisten Anwendungsbereichen von anderen Parametern vorgegeben und kann nicht von außen geändert werden. Der Grund für die Verschiebung der Stribeck-Kurve besteht darin, dass die Triboschicht mikroskopisch sehr glatt ist, und das Schmiermittel daran nicht ausreichend haften kann. Dieses Problem kann allerdings durch zusätzliche Zugabe von weiteren Additiven gelöst werden.

Ein weiterer Nachteil entsteht beim Einsatz des ZDDP-Additivs in Motorölen. Nach der Einführung der Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen in den 90er Jahren wurde festgestellt, dass das aus dem ZDDP-Additiv stammende Phosphoroxid die Lebensdauer der Katalysatoren reduziert. Da ZDDP zurzeit die einzige Quelle des Phosphors im Motoröl ist, wird versucht, das Additiv möglichst gering zu dosieren oder ein alternatives Additiv mit ähnlichen Leistungen zu finden [Spikes, 2004].

Molybdän-basierte Additive

Das erste reibungsmindernde Molybdän-basierte Additiv war pulverförmiges Molybdändisulphid (MoS_2) und wurde 1939 patentiert [Spikes, 2015]. MoS_2 hat eine hexagonale kristalline Struktur, wobei jedes Molybdänatom von 6 Schwefelatomen umschlossen wird (3 Atome oben und 3 unten). Jede Lage dieses Kristalls besteht aus zwei Ebenen mit Schwefelatomen und einer dazwischen liegenden Ebene der Molybdänatome. Molybdän und Schwefel sind dabei kovalent gebunden. Die aus Schwefelatomen beste-

henden Schichten werden durch die van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengehalten. Dies bedeutet, dass die Bindungsenergie zwischen zwei Schwefellagen relativ gering ist, was Gleiten entlang dieser Lagen ermöglicht. Da in realen Kristallen immer Defekte vorhanden sind, wird die Scherkraft dadurch zusätzlich reduziert. Dadurch, dass MoS₂ in den Kontaktbereich gelangt und gesichert wird, reduziert das Additiv die Reibung im System signifikant [Mortier et al., 2010]. Dabei wird auch der Verschleiß der Oberflächen etwas geringer [Trindade et al., 2015].

Um das Additiv effizienter zu nutzen und MoS₂ nur auf den Kontaktoberflächen einzusetzen, wurden zwei weitere Additive entwickelt, die die Kontaktoberflächen gezielt mit MoS₂ beschichten. Es handelt sich um Molybdändithiocarbamat (MoDTC) und Molybdändialkyldithiophosphat (MoDDP), die ähnlich wie ZDDP eine planare Molybdändisulphid (MoS₂) - Schicht auf den Oberflächen bilden und dadurch die Reibung reduzieren [Spikes, 2015]. Diese Additive werden sowohl in Getriebe- als auch in Motorölen verwendet.

Für den Aufbau der MoS₂-Triboschicht müssen Konzentration des Additivs im Öl und Temperatur über einem kritischen Wert liegen. Vermutlich bilden MoDTC-Moleküle durch den durch Reibung aktivierten Elektronentransfer MoS₂-Sheets. Es ist bekannt, dass diese Triboschicht nicht nur auf Metallen, sondern auch auf einer ZDDP-Schicht oder auf Keramikoberflächen gebildet werden kann. Daraus folgt, dass die MoS₂-Schicht offensichtlich nicht durch spezifische chemische Reaktionen mit Metallen oder Metalloxiden an die Oberfläche gebunden wird, sondern durch intramolekulare Reaktionen, die durch den Reibungsvorgang (mechanischer Druck, Wärme) verursacht werden.

Experimente haben gezeigt, dass es möglich ist, MoDTC- und ZDDP-Additive gleichzeitig einzusetzen, um sowohl den Verschleiß als auch die Reibung zu reduzieren. Dabei ist die Reibungsreduktion stärker als nur bei Anwendung von MoDTC, und die Verschleißreduktion ist stärker als nur bei Anwendung von ZDDP [Spikes, 2015]. Dabei wird der MoS₂-Tribofilm genauso wie auf einer Stahloberfläche auf dem ZDDP-Tribofilm gebildet.

Funktionalisierte Polymere

Funktionalisierte Polymere können die Viskosität des Öls erhöhen und somit das Minimum der Stribeck-Kurve zu niedrigeren Geschwindigkeiten verschieben. Bei gezielter Nutzung dieses Effekts kann Reibung reduziert werden. Die Polymere adsorbieren zusätzlich mit hoher Dichte auf den Kontaktoberflächen und beeinflussen somit die Menge der an der Oberfläche haftender und mitgezogener Flüssigkeit im Kontaktbe-

reich. Die Polymere können entlang der Oberfläche (mehrere Bindungen entlang der Kette) oder senkrecht (bei nur an einem Ende funktionalisierten Polymeren) adsorbieren, wobei die zweite Variante effizienter ist [Spikes, 2015].

Ein Nachteil solcher Additive besteht darin, dass sie nur begrenzt mit ZDDP oder MoDTC eingesetzt werden können, und auch selbst nicht immer eine hohe Dichte auf der Oberfläche erreichen können, weil die Moleküle um die Adsorptionsplätze auf der Oberfläche konkurrieren und sich gegenseitig behindern.

Nanoteilchen-Additive

Nanoteilchen mit dem Durchmesser unter 500 nm können ebenfalls als reibungs- und verschleißmindernde Additive verwendet werden. Solche Teilchen sind ausreichend klein, um sich im Öl durch Brownsche Bewegung zu verteilen und nicht durch in vielen Tribosystemen vorhandene ÖlfILTER rausgefiltert zu werden. Oft haben solche Teilchen eine graphitartige Struktur und bestehen aus Schichten, die durch eine van-der-Waals-Wechselwirkung nur schwach aneinander gebunden sind. Diese Schichten können relativ zueinander gleiten, wenn sich die Nanoteilchen zwischen den Kontaktoberflächen befinden, und die gesamte Reibung im System reduzieren. Dieser Effekt wurde schon am Beispiel von MoS₂ erläutert. Es gibt aber auch andere Teilchenarten, die fähig sind, Reibung zu reduzieren [Spikes, 2015].

Die Nanoteilchen-Additive haben einige Vorteile gegenüber anderen Additiven. Da sie mechanisch wirken, sind sie von der chemischen Zusammensetzung des Öls und der Oberfläche nur gering abhängig. Außerdem reagieren sie nicht chemisch mit anderen im Öl vorhandenen Additiven. Manchmal bilden die Nanoteilchen-Additive eine Triboschicht auf den Kontaktoberflächen, sie wird allerdings nur durch physikalische Effekte gebildet. Zudem sind Nanoteilchen mechanisch und chemisch auch bei hohen Temperaturen stabil.

Es gibt eine große Menge von Materialien, die in Form von Nanoteilchen tribologische Eigenschaften der Tribosysteme verbessern können. Dazu gehören Metalle (Cu, Fe, Co), Metalloxide (TiO₂, ZnO, ZnAl₂O₄), Kohlenstoff-Teilchen (Nanotubes, Graphen, Graphit, Diamant), Bor-basierte Nanoteilchen, WS₂ und MoS₂ [Shahnazar et al., 2016, Dai et al., 2016].

Eine große Bedeutung im Bereich der Nanoteilchen-Additive haben anorganische Fullerene (sphärische Teilchen mit zwiebelartiger Struktur, bestehend aus konzentrischen Schichten) [Lee et al., 2007, Spikes, 2015]. Dazu gehören die am meisten verwendeten

Nanoteilchen WS_2 und MoS_2 , die eine reibungs- und verschleißmindernde Wirkung haben. Dabei gibt es drei verschiedene Mechanismen der Reibungs- und Verschleißreduktion. Bei einem niedrigen Druck rollen die Teilchen zwischen zwei Kontaktflächen. Der genaue Wert des Drucks hängt in diesem Fall von der Form und Härte der Teilchen. Bei einem höheren Druck gleiten die Teilchen zwischen den Oberflächen und bei einer weiteren Druckerhöhung werden die Teilchen zerstört und bilden dadurch einen Film aus Schichten, die mit einer geringen Kraft geschert werden können, und reduzieren dadurch Reibung und Verschleiß. Besonders bei hohen Drucken sind die Teilchen sehr effizient.

Es existieren auch Nanoteilchen mit Schichtstruktur, in denen die Schichten einfach parallel aufeinander liegen. Sie haben dann nicht unbedingt eine sphärische Form, die Mechanismen der Reibungs- und Verschleißreduktion bleiben allerdings ähnlich wie bei Fullerenen.

Die Mechanismen der Reibungsreduktion durch Nanoteilchen sind noch nicht komplett verstanden und es ist unklar, welche Wechselwirkungen durch Nanoteilchen zustande kommen. Eindeutig bekannt ist nur, dass die Teilchen den Kontaktbereich erreichen müssen und eventuell durch physikalische Wechselwirkungen an den Oberflächen haften.

Dispergiermittel Dispergiermittel sorgen für gute Durchmischung und Verteilung von Additiven im Öl und verhindern Agglomeration von Partikeln [Shahnazar et al., 2016]. Dispergiermittel enthalten Teilchen mit einem polaren Kopf und einer langen Kohlenwasserstoff-Kette. Diese Teilchen verbinden sich mit im Öl schwimmenden Partikeln und erzeugen eine abstoßende Wechselwirkung zwischen ihnen mit Hilfe der elektrostatischen und sterischen Effekten [Mortier et al., 2010]. Eine Nebenwirkung dieses Effekts ist eine Erhöhung der Viskosität. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Dispergiermittel in Additiven verwenden, man hat allerdings aufgrund einer niedrigen Dosierung keine Erhöhung der Viskosität beobachtet.

Schichtsilikat-basierte Teilchen-Additive

Schichtsilikate sind Materialien mit einer Schichtstruktur, die ähnlich wie Graphit, MoS_2 oder WS_2 aufgebaut sind. Dabei sind die Atome innerhalb jeder Schicht durch starke kovalente Bindungen miteinander verbunden. Die Schichten dagegen werden nur durch eine schwache van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengehalten [Buchholz et al., 2012]. Durch diese Struktureigenschaft lassen sich die einzelnen Schichten des Materials mit einem geringen Kraftaufwand scheren, sodass sie mit sehr niedriger Reibung auf-

einander gleiten. Jede einzelne Schicht besteht dabei aus einer Schicht der oktaedrisch angeordneten Kationen (zum Beispiel Al_2O_3), die von beiden Seiten von jeweils einer Schicht der hexagonal angeordneten Silikat-Tetraeder (SiO_4) umschlossen ist, sodass jede Schicht eine sogenannte TOT-Struktur (tetraedrisch-oktaedrisch-tetraedrisch) aufweist. Typische Vertreter dieser Materialklasse sind Pyrophyllit, Talk, Montmorillonit, Illit und Muskovit. Die Vielfalt der Schichtsilikate kommt dadurch zustande, dass die in einer Schicht gebundenen Kationen ausgetauscht werden können [Buchholz et al., 2012]. Unter Umständen kann dies dazu führen, dass eine Schicht insgesamt negativ geladen ist, sodass es dadurch ausgeglichen wird, dass zwischen den Schichten zusätzlich Kationen angebonden werden, die die Ladung ausgleichen, aber auch für etwas höhere Reibung zwischen den Schichten sorgen.

Die Schichtsilikate haben aufgrund der oben genannten Eigenschaften Potential, als reibungsminderndes Teilchenadditiv in ölgeschmierten Systemen eingesetzt zu werden. Außerdem ist bekannt, dass Schichtsilikate keine chemische Reaktionen mit den Schmierölen eingehen und ihre Viskosität nicht verändern. Ein weiterer Vorteil besteht in der Unschädlichkeit der Schichtsilikate für die Umwelt und für die Menschen [Zhang et al., 2010, Yu et al., 2010].

In den letzten zehn Jahren gab es einige Untersuchungen über die reibungsmindernde Wirkung der Schichtsilikate, wobei das Material entweder rein oder in Kombination mit einem weiteren Zusatz als Öladditiv getestet wurde. Es wurde je nach System und Schmierstoff eine durch Schichtsilikate bedingte Reibungsreduktion von 20 bis 73 % beobachtet, wobei die Zusätze nur einen äußerst geringen Beitrag zu der Reibungsreduktion von wenigen Prozent leisteten, sodass die Wirkung überwiegend durch die Schichtsilikate zustande kam. Außerdem wurde Verschleiß und Oberflächentemperatur reduziert [Du et al., 2016, Du et al., 2017, Xu et al., 2013, Yu et al., 2010, Zhang et al., 2010, Zhao et al., 2012]. Bei den in Literatur beschriebenen Tribotests wird das Schichtsilikat in Form von Plättchen der Größe $0,1 - 5 \mu\text{m}$ in den Schmierstoff zugegeben. Die verwendeten Konzentrationen liegen zwischen 0,5 und 2 %.

Obwohl alle tribologischen Ergebnisse über Schichtsilikate im Hinblick auf eine deutliche Reibungsreduktion übereinstimmen, sind die zur Reibungsreduktion führenden Mechanismen noch nicht eindeutig geklärt. Die triviale Erklärung für die Reibungsreduktion, die man von anderen Schichtmaterialien kennt, ist die Scherfähigkeit der Schichtsilikate, sodass die Silikat-Plättchen zwischen den beiden Kontaktflächen geschert werden, was höchst wahrscheinlich auch geschieht, allerdings gibt es Hinweise auf weitere Prozesse. [Du et al., 2016] berichtet von einem durch Schichtsilikat Musko-

vit aufgebauten Tribofilm, der Elemente Fe, C, O, Si und Al enthält, wobei Si und Al eindeutig aus dem Schichtsilikat stammen. Laut XPS-Analyse der Bindungsenergien sind im Tribofilm Fe_2O_3 und eine geringe Menge von SiO_2 bevorzugt zu finden. [Du et al., 2016] stellt folgendes tribologisches Modell auf: (i) da Schichtsilikat hohe spezifische Oberfläche besitzt, adsorbiert es an den Oberflächen und wirkt glättend und sorgt für eine gleichmäßigere Lastverteilung. Außerdem werden die Schichtsilikatteilchen geschert (ii), sodass die einzelnen Lagen aufeinander gleiten. Dieser Schervorgang verursacht strukturelle Instabilität im Silikat, die zum Herauslösen von O und Si-O führt. Da dies direkt an der Stahloberfläche stattfindet, reagiert Sauerstoff mit Eisen, wodurch eine Oxidschicht auf der Oberfläche entsteht (iii). Insgesamt werden also die Oberflächen durch die physikalisch adsorbierten Schichtsilikate und durch die Eisenoxidschicht voneinander getrennt, wodurch die Reibung reduziert wird. Es sind also drei reibungsmindernde Mechanismen, die gleichzeitig wirken. Auch [Yu et al., 2010] beobachtete eine durch Schichtsilikat Serpentin gebildete Triboschicht aus Eisenoxid mit adsorbierten oder mechanisch eingearbeiteten Aluminiumpartikeln und Schichtsilikatplättchen. Außerdem erwähnt [Yu et al., 2010], dass durch das kontinuierliche Scheren die Plättchengröße der Schichtsilikate während des Reibungsvorgangs sinken soll.

Trotz der Existenz eines plausiblen tribologischen Modells zur reibungsmindernden Wirkung der Schichtsilikate, bleiben noch mehrere Aspekte der tribologischen Analyse offen. Zum Beispiel beschränken sich die oben genannten Studien auf nur wenige Messungen in jeweils nur einem Schmierstoff, sodass es unklar bleibt, ob die Schichtsilikate universell in allen gängigen Ölarten funktionieren. Dies ist nicht einfach zu beantworten, denn die kommerziellen Öle sind voradditiviert und es ist schwer einzuschätzen, ob die vorhandenen Additive mit den Schichtsilikaten in irgendeiner Form wechselwirken. Außerdem konnten keine Informationen über die Wirkungsdauer der Schichtsilikate in einem Tribosystem gefunden werden, denn es wurde berechtigterweise angemerkt, dass die Teilchen durch das Scheren immer kleiner werden sollen, sodass die Reibungsreduktion ab einem bestimmten Punkt möglicherweise nicht mehr gewährleistet ist. Zudem wurden nur die einfachsten Mischungen analysiert, die entweder aus nur einem Schichtsilikat oder noch aus einem weiteren Nanoteilchen-Zusatz wie $\text{La}(\text{OH})_3$ [Zhao et al., 2012] oder CeO_2 [Du et al., 2016] bestehen. Es stehen also keine Informationen zur Verfügung, ob mehrere Arten der Schichtsilikate gleichzeitig anwendbar sind. Ein Beispiel für eine komplexe Mischung von mehreren Schichtsilikaten mit Zusatz einer geringen Menge von Graphit ist das patentierte Additiv Rewitec [Bill, 2014], das in dieser Arbeit untersucht wird.

Das Schichtsilikat-basierte Mikroteilchen-Öladditiv **Rewitec**, das bereits in einem Übersichtsartikel erwähnt wurde [Zhang, 2013], besteht überwiegend aus Schichtsilikaten Muskovit $\text{KA}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ und Talk $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ und enthält Bentonit, das ebenfalls zu 60 - 80 % aus dem Schichtsilikat Montmorillonit mit der chemische Formel $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ besteht. Weitere Komponenten sind Graphit in einer geringen Menge, der zu den gängigen Teilchen-Additiven zählt [Huang et al., 2006], und Dispergiermittel. Die Schichtsilikate liegen in Form von flachen Plättchen mit einer Größe von wenigen Mikrometern vor. Die genaue Rezeptur des Additivs ist dem Patent [Bill, 2014] (Ausführungsbeispiel 8) zu entnehmen. Die vom Hersteller empfohlene Konzentration beträgt 0,2 %. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine umfangreiche Serie tribologischer Experimente mit Rewitec durchgeführt, um die Wirkung und die Wirkungsmechanismen dieser komplexen Mischung zu untersuchen. Durch anschließenden Vergleich mit in Literatur beschriebenen Experimenten mit anderen Schichtsilikaten sollen die bestehenden Modelle überprüft und erweitert werden.

2.3 Physik des Glases

Für den Begriff *Glas* gibt es zahlreiche Definitionen, je nach dem, auf welche Eigenschaften man sich fokussiert. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit bei physikalischen Eigenschaften des Glases liegen wird, kann Glas als "eine eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit" definiert werden [Scholze, 1988].

Die besonderen Eigenschaften des Glases lassen sich besonders gut beim Vergleich mit kristallinen Materialien bei verschiedenen Temperaturen erläutern. Wenn man beide Materialklassen bei hohen Temperaturen beginnend betrachtet, dann liegt zuerst eine Schmelze vor, deren Volumen mit sinkender Temperatur schrumpft. Das kristalline Material kristallisiert bei einer bestimmten Temperatur, wobei bei der Kristallisation das Volumen deutlich reduziert wird. Bei weiterer Temperaturreduktion zieht sich das Kristall weiter zusammen, allerdings nur sehr geringfügig. Das Glas dagegen hat keinen Kristallisationspunkt, sondern die Viskosität der Schmelze steigt lediglich bei sinkender Temperatur, wobei sich die Struktur des Materials anpasst, sodass ein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt und das Volumen reduziert wird. Ab einer bestimmten Temperatur sinkt die Viskosität soweit und die Strukturen werden so unbeweglich, dass kein thermodynamisches Gleichgewicht hergestellt werden kann, und das Material allmählich zu einem Festkörper wird, und danach mit sinkender Temperatur nur gering schrumpft. Dies passiert unabhängig von der Glassorte bei einer Viskosität von etwa 10^{13} dPa·s. Die Temperatur, bei der das Glas eine Viskosität von 10^{13} dPa·s erreicht, wird als *Transformationstemperatur* T_g bezeichnet [Scholze, 1988]. Unter der Transformationstemperatur T_g liegt das Glas also in einem festen Zustand, der dem Zustand einer Flüssigkeit mit einer extrem hohen Viskosität ähnelt. Oberhalb der T_g liegt eine Glasschmelze vor, die je nach Temperatur sehr viskos, aber auch fast flüssig sein kann.

Wie bereits angedeutet wurde, wird das Glas über T_g mit steigender Temperatur nur langsam weicher. Der Grund dafür besteht darin, dass das Glas aus verschiedenen Bindungen besteht, die unterschiedliche Bindungsenergien besitzen. Dies bedeutet, dass bei steigender Temperatur zuerst die schwächsten Bindungen gebrochen werden, sodass die entstehenden Bruchstücke nur wenig beweglich sind und die Viskosität hoch ist. Bei höheren Temperaturen werden immer weitere Bindungen aufgerissen, sodass die Strukturen immer beweglicher werden, und somit sinkt die Viskosität [Scholze, 1988].

Das sehr gängige Kalk-Natronglas besitzt zum Beispiel bei Raumtemperatur eine Viskosität von 10^{19} dPa·s, was einem spröden Zustand entspricht. Bei der Transformationstemperatur, die etwas über 500°C liegt, hat diese Glassorte eine Viskosität von 10^{13} dPa·s und wird weich. Ab einer Temperatur von 1200°C beginnt das Glas zu zerfließen

und besitzt eine Viskosität von 10^3 dPa·s. Im Rahmen dieser Arbeit werden tribologische Eigenschaften des Glases hauptsächlich im Temperaturbereich zwischen der Raumtemperatur und der Transformationstemperatur analysiert. Da das Glas bis jetzt keine Beachtung im Bereich der Tribologie bekommen hat, sind über das tribologische Verhalten des Glases keine Informationen verfügbar.

Vergleichsmaterial PMMA

Als Vergleichsmaterial zu den untersuchten Gläsern wird das Polymer PMMA (Polymethylmethacrylat, auch Acrylglas genannt) ebenfalls tribologisch analysiert. Dieses Material ist ziemlich gut erforscht, und es stehen einige Studien über die Reibung auf PMMA oder ähnlichen Polymeren in Mikro- und Nano-Systemen [Jansen et al., 2009, Jansen et al., 2014, Sondhauss et al., 2015]. Ähnlich wie das Glas hat PMMA eine Transformationstemperatur (105°C) und wird ab dieser Temperatur weich. Allerdings kommt noch eine weitere Eigenschaft dazu: bei bestimmten Temperaturen findet eine durch den Reibungsvorgang aktivierte molekulare Relaxation des Polymers statt, bei der eine Drehung / Neuordnung der Polymerketten zustande kommt. Diese Relaxation stellt ein zusätzliches Energiedissipationskanal dar. Bei den Temperaturen, bei denen die Relaxation stattfindet, wird eine deutliche Erhöhung der Reibung aufgrund des zusätzlichen Energieverlusts beobachtet. Dies findet allerdings nur bei bestimmten Auflagekräften, weil der Prozess eine mechanische Beanspruchung benötigt, bei bestimmten Temperaturen, weil eine entsprechende Aktivierungsenergie verfügbar sein soll, und bei bestimmten Relativgeschwindigkeiten, weil die Dauer der Wechselwirkung zu der Relaxationsdauer passen soll. Es ist fraglich, ob die Effekte auch in einem makroskopischen System messbar sein werden, vor allem aus dem Grund, dass die Parameter wie Load, Temperatur und Geschwindigkeit nicht an den Effekt, sondern an eine optimale Experimentdurchführung mit Glas angepasst werden.

3 Analyse der ölgeschmierten Tribosysteme

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Analyse eines Schichtsilikat-basierten Mikroteilchen-Additivs in einem ölgeschmierten System vorgestellt. Da diese Arbeit auf experimenteller Forschung basiert, wird dem experimentellen Aufbau und der Experimentdurchführung viel Aufmerksamkeit geschenkt. Dabei wird die Funktionsweise des Aufbaus erklärt, und die Messvorgänge werden beschrieben. Anschließend werden die Messergebnisse präsentiert, diskutiert und in den wissenschaftlichen Zusammenhang eingeordnet. Auf der Basis dieser Erkenntnisse wird ein tribologisches Modell aufgestellt, das die wirkenden physikalischen und chemischen Mechanismen beinhaltet.

3.1 Experimentelle Grundlagen

Um ölgeschmierte Tribosysteme im Hinblick auf Reibung, Verschleiß und Oberflächenveränderungen zu untersuchen, ist ein Tribometer notwendig, in dem die Reibungskraft gemessen wird, und Proben für Oberflächenanalyse präpariert werden. Das für diese Arbeit verwendete Tribometer wurde im Institut für angewandte Physik an der Justus-Liebig-Universität Gießen entwickelt, konstruiert und im Rahmen der Bachelorarbeit mit dem Titel "Tribologische Untersuchungen an mechanisch beanspruchten Metalloberflächen" [Chizhik, 2014] und der Masterarbeit mit dem Titel "Einfluss von Nanopartikel-basierten Öladditiven auf die Entstehung tribologischer Metallkontakte" [Chizhik, 2016] umfangreich optimiert. Das Tribometer entspricht zwar nicht einem realen technischen Tribosystem wie Motor oder Getriebe und ermöglicht nur Modellversuche, deren Ergebnisse auf reale Systeme nicht direkt übertragbar sind, allerdings ist ein Modellversuch ausreichend, um grundlegende tribologische Effekte zu untersuchen [Czichos, 2015].

3.1.1 Experimenteller Aufbau

Die Grundidee des Tribometers besteht darin, dass in einer beheizten Ölwanne ein Metallstift (oder eine Metallkugel) auf einer Metallplatte auf einer kreisförmigen Bahn von einem Elektromotor bewegt wird, wodurch ein Reibungsvorgang zwischen zwei Metalloberflächen entsteht. In Literatur wird ein Aufbau dieser einfachen und gängiger Art als pin-on-disk Tribometer bezeichnet [Straffellini et al., 2016, Ahmer et al., 2016, Segu et al., 2012]. Zu den wichtigsten Bestandteilen des Tribometers zählt die Ölwanne, in der der Reibungsvorgang stattfindet, der Elektromotor, der für eine kontrollierte Bewegung sorgt, und das Federsystem mit der Stellschraube, die eine Einstellung der Auflagekraft ermöglicht (Abb. 4).

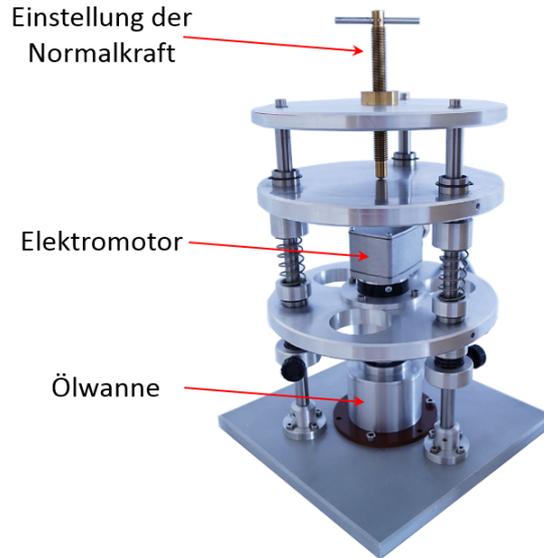


Abbildung 4: Ein Foto des im Institut für angewandte Physik an der Justus-Liebig-Universität Gießen entwickelten und konstruierten Pin-on-Disk Tribometers für Analyse der Reibungsvorgänge in ölgeschmierten Tribosystemen. Die wichtigsten Bestandteile des Tribometers sind die Ölwanne, der Elektromotor und das Federsystem mit einer Stellschraube. (Die zu dem Gerät gehörenden Netzteile für die Heizung der Ölwanne und für den Elektromotor sowie das Steuergerät für den Elektromotor sind auf dem Bild nicht zu sehen und sind hier für das Verständnis der Funktionsweise des Geräts nicht relevant.) Die Größe des Tribometers beträgt ca. $30\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$.

Die Ölwanne (Abb. 5) besitzt das Gesamtvolumen von ca. 80 ml und wird normalerweise mit ca. 60 ml Öl gefüllt, sodass sich die Proben komplett im Öl befinden. Damit das Öl bei hohen Bewegungsgeschwindigkeiten des Stifts nicht rausspritzt, wird oben auf der Ölwanne eine metallische Spritzschutzabdeckung, die aus zwei Halbringen besteht, befestigt. Die Abdeckung besitzt seitlich eine kleine runde Öffnung, durch die bei Bedarf während des Messvorgangs ein Additiv mit einer Spritze ins Öl zugegeben werden kann, ohne dabei die Messung zu unterbrechen. Auf dem Boden der Ölwanne befindet sich eine Probenhalterung, die für eine Probe quadratischer Form mit Seitenlänge 20 mm und der Dicke von 1 bis 5 mm geeignet ist. Im Boden der Ölwanne ist eine Widerstandsheizung in Form eines Heizstifts (auch Heizpatrone genannt) mit einer Leistung von 100 W integriert, die das Öl auf eine gewünschte Arbeitstemperatur erhitzt. Der Heizstift hat keinen direkten Kontakt zum Öl und gibt die Wärme durch die metallische, wärmeleitende Ölwanne an das Öl weiter. Für die Temperaturregelung wird kein Thermostat eingesetzt, sondern die Heizleistung wird eingestellt, sodass die Gleichgewichtstemperatur der Zieltemperatur entspricht. Diese Methode ist technisch einfach und liefert ausreichende Genauigkeit. Die Möglichkeit, das Tribometer bei variabler Öltemperatur zu betreiben, ist besonders für die Arbeit mit Motor- und Getriebeölen notwendig, deren übliche Arbeitstemperatur in der Regel nicht bei Raumtemperatur,

sondern zwischen 50°C und 100°C liegt. Damit das heiße Öl nicht den ganzen Aufbau aufheizt und somit die Elektronik möglicherweise beeinflusst, ist die Ölwanne unten durch das Material Pertinax thermisch isoliert.

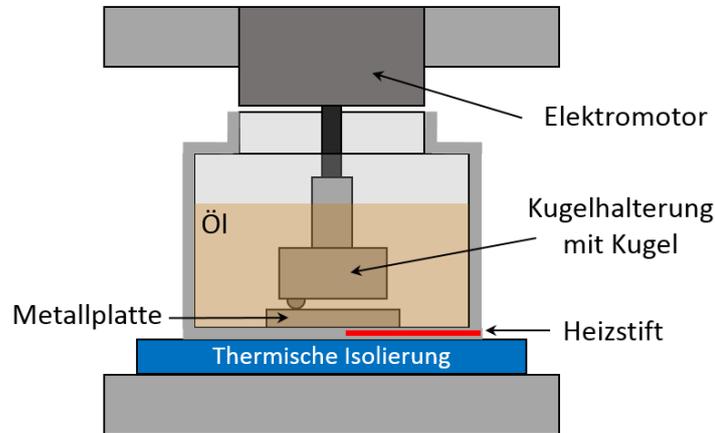


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Ölwanne des Tribometers mit allen relevanten Bestandteilen wie Elektromotor, Kugelhalterung mit Kugel, Metallprobe, Heizstift und thermische Isolierung. Das Gesamtvolumen der Wanne beträgt ca. 80 ml und wird mit ca. 60 ml Öl gefüllt.

Nach jeder Messung wird das Öl gewechselt. Dabei wird die Ölwanne ausgebaut und gründlich gereinigt, damit die Verschleißpartikel oder Additivreste aus der vorherigen Messung die darauf folgende Messung nicht beeinflussen. Außerdem wird sowohl die Kugel als auch die Platte ausgetauscht. Somit sind die Kontaktflächen beim Start jeder Messung noch unbeschädigt, sodass Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit gewährleistet sind.

Der eingebaute Elektromotor mit einer Leistung von 150 W wurde bei der Firma Maxon Motor GmbH kommerziell erworben und hat die Bezeichnung EC 45. Es handelt sich um einen bürstenlosen Elektromotor mit integrierten Hall-Sensoren für die Drehzahlmessung. Die Besonderheit des Motors besteht darin, dass der verbrauchte elektrische Strom linear mit dem aufgewendeten Drehmoment zusammenhängt. Da die Reibungskraft im gegebenen System die einzige wirkende Kraft ist, hängt sie linear mit dem Drehmoment zusammen. Somit ergibt sich für die Reibungskraft und den elektrischen Strom ebenfalls ein linearer Zusammenhang. Dies bedeutet, dass der elektrische Strom, der für die Bewegung des Motor benötigt wird, als eine Messgröße für die Reibungskraft genutzt werden kann. Dabei wird extra ein relativ schwacher Motor verwendet, damit er auch gegen kleine Änderungen der Reibungskraft empfindlich ist. Der Motor wird mit Hilfe des Controllers Escon 50/5 betrieben und durch ein extra für das Gerät erstelltes LabView-Programm am Computer gesteuert. Das LabView-

Programm dient zur Einstellung solcher Parameter wie Laufzeit einer Messung oder Drehzahl und zur Speicherung der Daten. Das Signal für die Reibungskraft wird kontinuierlich während der Messung aufgenommen und die Werte werden gespeichert. Die Drehzahl, die üblicherweise durch die Regelung durchgehend konstant gehalten wird, wird ebenfalls gemessen und gespeichert. Als Ergebnis erhält man nach einer Messung eine Tabelle mit dem zeitlichen Verlauf der Reibungskraft und der Drehzahl, die anschließend ausgewertet wird.

Das Federsystem in Kombination mit einer Stellschraube für die Einstellung der Kraft, mit der die Kugel auf die Platte drückt, ist kalibriert und erlaubt die Einstellung von Normalkräften zwischen 0 und 20 N. Bei Kräften unter 5 N kann kein stabiler Lauf des Tribometers gewährleistet werden, weil Vibrationen mit sinkender Normalkraft zunehmen. Die Kräfte höher als 20 N können von der Antriebsachse des Elektromotors laut Datenblatt nicht aufgenommen werden. Ein großer Vorteil von dem Federsystem besteht darin, dass die Normalkraft auch dann immer noch nahezu konstant bleibt, wenn der Reibungsvorgang zu etwas Verschleiß führt. Die Kugel sinkt zwar dadurch im Plattenmaterial teilweise ein, aber das flexible Federsystem übt weiterhin eine Kraft aus, sodass die Normalkraft auch bei Messungen mit viel Verschleiß auf einem annähernd konstanten Niveau gehalten wird.

Das Tribometer befindet sich während der Messungen in einem Abzug, damit die eventuell entstehenden Öldämpfe nicht ins Labor gelangen und nicht eingeatmet werden. Aufgrund der zahlreichen Messungen, die zu unterschiedlichen Jahreszeiten und Wetterbedingungen durchgeführt wurden, wird davon ausgegangen, dass die Parameter wie Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit im Raum nur einen sehr geringen Einfluss auf die Messungen haben, sodass sie nicht berücksichtigt werden müssen.

3.1.2 Verwendete Probekörper

Die verwendeten Probekörper, sowohl die Kugel als auch die Platte, bestehen aus einem gehärtetem Chromstahl, der außer Eisen 1,5 % Chrom enthält, und sonst nur geringfügig andere Spurelemente mit Anteilen von unter 1 % aufweist. Somit entspricht diese Stahlmischung der Sorte 100Cr6, die typisch für Wälzlagerstahl ist. Bei der Wahl des Materials war es wichtig, dass es einerseits die tribologische Beanspruchung ohne große Beschädigungen aushält, sodass der Reibungsvorgang stabil ablaufen kann, aber andererseits trotzdem etwas Verschleiß aufweist, damit Oberflächenveränderungen beobachtet und analysiert werden können. Aus dieser Sicht ist der gewählte Stahl optimal.

Die Probengeometrie wurde so gewählt, dass die Proben eine handliche Größe haben, sich einfach ein- und ausbauen lassen und ein realistisches makroskopisches Tribosystem bilden. Die Kugel, die von dem Elektromotor bewegt wird, hat einen Durchmesser von 6 mm und ist fein poliert ($R_a=0,02 \mu\text{m}$). Die Platte, auf der sich die Kugel bewegt, wird zuerst zwar als eine Scheibe mit einem Durchmesser von 24 mm und einer Dicke von 2 mm erworben, wird aber anschließend an vier Seiten abgeschnitten, sodass sie eine quadratische Form mit der Größe $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ bekommt, und in die Halterung eingebaut werden kann. Da das gekaufte Plattenmaterial rau ist, werden die Platten mechanisch grob poliert, sodass die Oberflächenrauheit R_a $0,3 \mu\text{m}$ beträgt. Dieser Oberflächenzustand ist normalerweise für tribologische Untersuchungen ausreichend, allerdings erweist sich die Oberflächenanalyse als schwierig, da man die Rillen von der Politur nicht immer von den Verschleißrillen unterscheiden kann. Aus diesem Grund präpariert man für die Verschleißanalyse extra fein polierte Oberflächen, die eine Oberflächenrauheit R_a von nur $0,03 \mu\text{m}$ besitzen. Die oben beschriebenen Probekörper sind in Abb. 6 dargestellt, und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

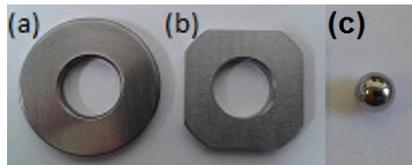


Abbildung 6: (a) Eine Stahlscheibe mit einem Außendurchmesser von 24 mm, einem Innendurchmesser von 10 mm und einer Dicke von 2 mm. Aus dieser Scheibe wird ein rechteckiger Probekörper ausgeschnitten. (b) Eine Platte mit Maßen $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, die als ein Probekörper dient, und ins Tribometer eingebaut werden kann. Die Platte ist durch das Beschneiden der Scheibe entstanden. (c) Eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 6 mm, die als zweiter Probekörper dient und ins Tribometer eingebaut werden kann.

Die bisher eingeführte pin-on-disk Konfiguration erzeugt ausschließlich Gleitreibung. In vielen technischen Systemen spielt allerdings auch Rollreibung eine wichtige Rolle, sodass auch diese Art der Reibung untersucht werden soll. Um dies zu ermöglichen, wurde für das bestehende Tribometer ein neues Probensystem entwickelt und konstruiert. Für die Plattenhalterung wurde ein Aufsatz gebaut, der eine Scheibe festhält. Anstatt der Kugelhalterung wurde an der Achse des Elektromotors ebenfalls eine Scheibenhalterung befestigt. Zwischen den beiden Scheiben wird ein Zylindersystem platziert, sodass die Zylinder rollen, wenn die obere Scheibe vom Motor gedreht wird. Auf diese Weise ist ein Axial-Zylinderrollenlagersystem entstanden (Abb. 7). Die beiden Scheiben haben einen Außendurchmesser von 28 mm, einen Innendurchmesser von 15 mm und eine Dicke von 2 mm. Die Zylinder sind genauso wie die Kugeln fein poliert.



Abbildung 7: Aufsätze für das pin-on-disk Tribometer, die es ermöglichen, Rollreibung zu erzeugen. Oben und unten befindet sich jeweils eine Scheibe mit einem Außendurchmesser von 28 mm, einem Innendurchmesser von 15 mm und einer Dicke von 2 mm. Dazwischen liegt ein Zylinderkäfig, in dem die Zylinder frei drehbar sind. Wenn die obere Scheibe gedreht wird, rollen die Zylinder zwischen den beiden Scheiben und verursachen dadurch Rollreibung.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Zylinder nur in einem Idealfall ausschließlich eine Rollbewegung ausführen. In einem Realfall ist diese Bewegung eher eine Kombination von Rollen und Gleiten, sodass die Zylinder mit etwas Schlupf rollen. Es wird allerdings davon ausgegangen, dass die Rollbewegung deutlich dominiert, sodass bei weiteren Betrachtungen die Gleitbewegung bei dieser Konfiguration vernachlässigt werden kann.

Probe	Maße	Oberflächenrauheit R_a
Kugel	d=6 mm	0,02 μm
Platte	20 mm \times 20 mm \times 2 mm	0,03 μm oder 0,3 μm
Scheibe	$d_a=28$ mm, $d_i=15$ mm \times 2 mm	0,03 μm

Tabelle 1: Tabellarische Zusammenfassung zu der Geometrie und Oberflächenrauheit der im Tribometer eingesetzten Proben.

3.1.3 Messparameter

Das Ziel der mit dem Tribometer durchzuführenden Experimente besteht darin, sinnvolle Modellversuche durchzuführen, die prinzipiell mit realen Systemen vergleichbar sind. Dafür ist es notwendig, solche Parameter des Tribosystems wie die Temperatur, die Normalkraft bzw. den Druck im Kontakt und die Geschwindigkeit der Relativbewegung passend einzustellen. Bei der Suche nach den passenden Parametern musste

gewährleistet werden, dass die Werte einerseits mit dem vorhandenen Gerät realisierbar sind, und andererseits aus technischer und wissenschaftlicher Sicht sinnvoll sind, sodass sie mit den üblichen Werten aus der Literatur vergleichbar sind. Außerdem musste beachtet werden, dass das System im Mischreibungsregime der Stribeck-Kurve arbeitet, sodass sich ein Schmierfilm passender Dicke ausbilden kann (s. Abschnitt 2.2.1). Schließlich sollen die Parameter gewählt werden, sodass das Tribometer einen stabilen Lauf ohne Vibrationen hat. Auf der Basis von all diesen Aspekten wurden folgende Werte als **Standardparameter** gewählt:

- Standardöl: Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320
- Ölarbeitstemperatur: 70°C
- Normalkraft: 7 N bei Gleitreibung; 13 N bei Rollreibung
- Drehzahl: 2500 min⁻¹ (Absolutgeschwindigkeit 2 m/s)

Bei den meisten Tests wurde das Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320 verwendet. Dies ist ein Öl, das oft in Getrieben von Windkraftanlagen eingesetzt wird. 70°C ist eine übliche Arbeitstemperatur des Öls in solchen Getrieben (Information vom Betreiber und Kooperationspartner). Die Normalkraft und die Drehzahl wurden so gewählt, dass sich das System im für solche Systeme relevanten Mischreibungsbereich der Stribeck-Kurve befindet. Die Normalkraft von 7 N entspricht bei Gleitreibung nach einer Einlaufphase einem Druck von ca. 10 - 30 MPa. Am Anfang der Messung ist allerdings der Druck während der kurzen Einlaufphase mit einer Dauer von ca. 30 Minuten wesentlich höher, weil die ursprüngliche Kontaktfläche einem Punktkontakt zwischen der Kugel und der Platte entspricht, sich aber schnell durch Einlaufverschleiß der Kugel vergrößert. In der Literatur findet man vergleichbare Experimente, die bei ähnlichen Geschwindigkeiten [Ahmer et al., 2016, Straffellini et al., 2016] und ähnlichen Drücken [Prasad, 2010, Shimizu and Spikes, 2017, Tomala et al., 2015] durchgeführt wurden, sodass es sich um übliche Parameter in Tribologie handelt.

3.1.4 Auswertung der Messdaten

Das vom Elektromotor gemessene Reibungssignal besteht grundsätzlich aus drei Komponenten: (i) Gleitreibung zwischen der Kugel und der Platte, (ii) viskose Reibung des Öls und (iii) innere Reibung des Elektromotors, wobei die Komponenten (ii) und (iii) konstant sind, falls sich die Drehzahl oder der Ölstand nicht ändern. Diese Konstante (ii+iii) kann bestimmt werden, indem die Reibung ohne Kontakt zwischen der Kugel

und der Platte gemessen wird, sodass sich die Kugel mit minimalem Abstand zur Plattenoberfläche im Öl dreht. Wenn man anschließend den Wert (ii+iii) vom gesamten Reibungssignal (i+ii+iii) abzieht, erhält man den gewünschten Wert für die Gleitreibung (i), die in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt.

Zur Veranschaulichung wird nun die Datenauswertung einer Reibungsmessung mit einer Additivzugabe während der Messung exemplarisch gezeigt. Dabei besteht das Ziel der Datenbearbeitung darin, das Signal der Gleitreibung vom gesamten Reibungssignal zu trennen, um die Gleitreibungsänderung durch eine Additivzugabe quantitativ analysieren zu können. Das ursprüngliche Reibungssignal ist in Abbildung 8 (schwarze Kurve) dargestellt und wird nun in mehreren Schritten ausgewertet.

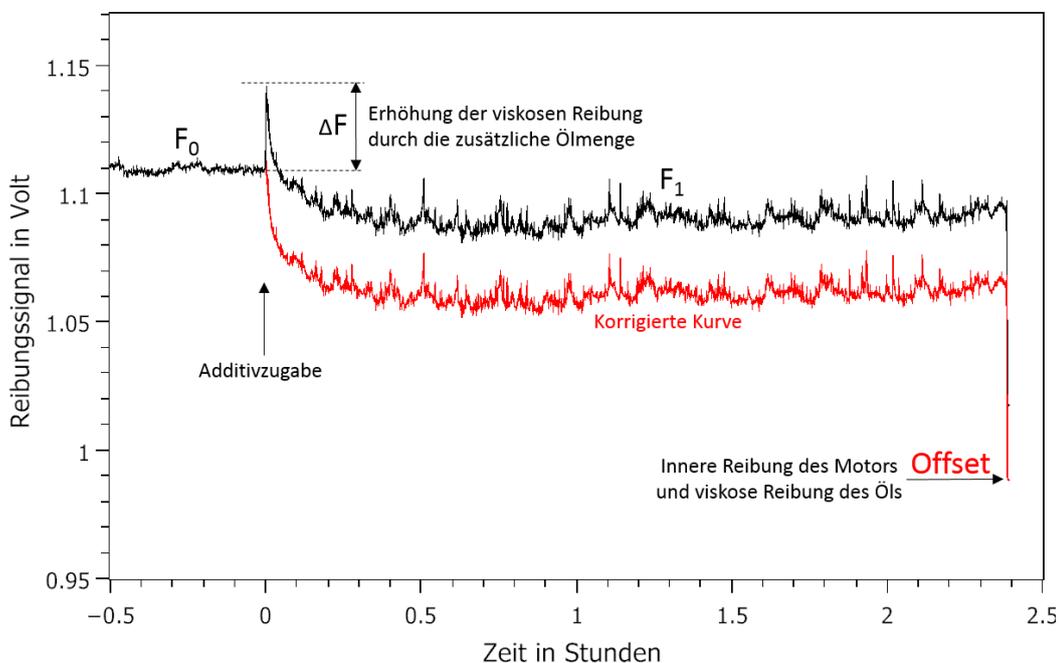


Abbildung 8: Exemplarische Auswertung des Reibungssignals einer Messung mit einer Additivzugabe während der Messung.

- 1). Am Anfang ($t < 0$) ist das Reibungsniveau konstant und liegt bei dem Wert F_0 .
- 2). Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird ins System das in 6 ml Öl aufgelöste Additiv zugegeben. Dies verursacht eine sprunghafte Erhöhung der Reibung um ΔF , da sich die gesamte Ölmenge erhöht, und die viskose Reibung entsprechend höher wird. Gezielte Tests haben ergeben, dass das Additiv selbst die Viskosität des Öls nicht beeinflusst, und die Reibungserhöhung ausschließlich durch die erhöhte Ölmenge im System zustande kommt.

- 3). Anschließend sinkt die Reibung aufgrund der reibungsmindernden Wirkung des Additivs und stabilisiert sich auf dem Wert F_1 .
- 4). Um die sprunghafte Erhöhung der viskosen Reibung durch Additivzugabe auszugleichen, muss die Kurve für $t > 0$ um ΔF nach unten verschoben werden (Abb. 8, rote Kurve).
- 5). Am Ende der Messung wird die innere Reibung des Motors und die viskose Reibung des Öls bestimmt, indem der Kontakt zwischen der Kugel und Platte getrennt wird, sodass es keine Gleitreibung gibt. Der entsprechende Reibungswert ist am Ende der Kurve abzulesen und wurde bereits um ΔF nach unten verschoben. Dieser Wert besteht also nach der Additivzugabe aus dem für die gesamte Messung geltenden Offset und dem ab $t = 0$ hinzugefügten ΔF . Da allerdings ΔF schon kompensiert wurde, bleibt nur noch der Offset, der bei der ganzen Kurve abgezogen werden muss.
 - Das Gleitreibungssignal für $t < 0$ beträgt also $F_0 - \text{Offset}$.
 - Das Gleitreibungssignal für $t > 0$ beträgt $F_1 - (\Delta F + \text{Offset})$.
 - Die absolute Reibungsänderung durch die Additivwirkung beträgt $F_0 - (F_1 - \Delta F)$.
 - Die relative Reibungsänderung durch das Additiv beträgt $1 - \frac{F_1 - (\Delta F + \text{Offset})}{F_0 - \text{Offset}}$

Weitere Details zu dieser Messmethode und zur Darstellung der Ergebnisse wird es im Abschnitt 3.1.6 geben.

Die Reibungskraft bei Rollreibung kann mit dem beschriebenen Aufbau nicht bestimmt werden, weil die viskose Reibung wegen des komplexen Zylindersystems nicht separat gemessen werden kann.

3.1.5 Test von ZDDP als Referenzadditiv

Ein wichtiges Ziel der Experimente in dieser Arbeit besteht darin, die tribologische Wirkung eines Schichtsilikat-basierten Öladditivs zu untersuchen. Um die durch Additivzugabe bedingte Reibungsveränderung zu analysieren, muss die Reibungskraft in einem System mit und ohne Additivanwendung gemessen und verglichen werden. Für den ersten Test eines Additivs im Tribometer wird zuerst ein gängiges Additiv ZDDP gewählt, dessen Wirkungsweise bereits weitgehend erforscht ist. Dies ist ein verschleißminderndes Additiv, das auf den Kontaktflächen eine schützende Schicht durch

thermisch aktivierte Prozesse bildet. Diese Schicht erhöht allerdings die Reibung deutlich. Die genauen Wirkungsmechanismen und Eigenschaften von ZDDP wurden bereits im Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Mit diesem Test soll überprüft werden, ob das Tribometer wie erwartet funktioniert, und ob die aus der Literatur bekannten Effekte reproduziert werden können.

Für die Messung wurde das kommerzielle Produkt ZDDPlus (51500 ppm von Phosphor; 71800 ppm von Zink; Phosphor/Zink Verhältnis 0,717) gewählt. Das Additiv wurde mit einer Konzentration von 10 % dosiert, was dem Vierfachen der vom Hersteller empfohlenen Konzentration entspricht, sodass die Effekte deutlicher werden. Die Tests wurden im Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320 bei einer Drehzahl von 2500 min^{-1} und einer Normalkraft von 7 N durchgeführt. Für die Temperatur wurden 70°C bzw. 115°C gewählt. Bei jeder Temperatur wurde jeweils eine Messung mit und ohne ZDDP durchgeführt, wobei das Additiv, falls nötig, vor dem Start der Messung zugegeben wurde. Die Messdauer betrug jeweils 15 Stunden. Das Ergebnis der Reibungsmessung ist in Abbildung 9 dargestellt.

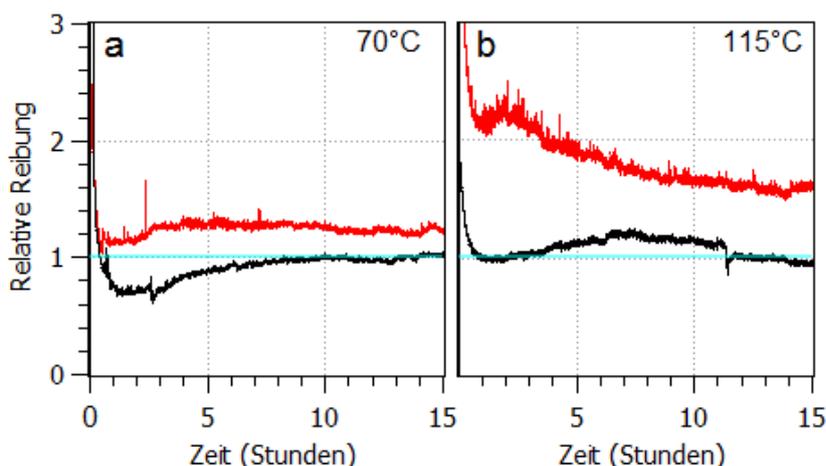


Abbildung 9: Messung der Reibungsänderung durch Zugabe des Additivs ZDDP bei 70°C (a) und bei 115°C (b). Wie erwartet ist das Reibungsniveau mit ZDDP (rote Kurve) durchgehend höher als ohne ZDDP (schwarze Kurve). Die Messungen wurden im Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320 bei einer Normalkraft von 7 N und einer Drehzahl von 2500 min^{-1} durchgeführt.

Am Anfang jeder Messung findet in den ersten 30 - 60 Minuten eine Einlaufphase statt, während der sich die Kontaktflächen aneinander anpassen. Nach der Einlaufphase ändert sich die Reibung nur geringfügig und erreicht nach mehreren Stunden ein stabiles Niveau. Wie erwartet ist die Reibung mit Verwendung von ZDDP bei beiden Temperaturen signifikant höher als ohne ZDDP. Bei 115°C ist die durch ZDDP-Zugabe bedingte Reibungserhöhung ausgeprägter, sodass die Reibung nach 15 Stunden um 60

% höher als der Referenzwert ohne ZDDP liegt (Abb. 9b), während bei 70°C eine Reibungserhöhung von lediglich 23 % erreicht wird (Abb. 9a). Dies liegt offensichtlich daran, dass die für erhöhte Reibung verantwortliche thermisch aktivierte Schichtbildung bei 70°C nur begrenzt stattfindet, und höhere Temperaturen wie 115°C benötigt. Somit wurden durch diese Messungen gleichzeitig zwei bekannte Effekte nachgewiesen (Reibungserhöhung und Temperaturabhängigkeit), wodurch die richtige Funktionsweise des Tribometers bestätigt wird, sodass nun weitere, noch unbekannte Materialien zuverlässig getestet werden können.

3.1.6 Anwendungsorientierte Tests der Additive

Im letzten Abschnitt 3.1.5 wurde eine übliche Testweise in Tribologie vorgestellt, bei der ein System mit bzw. ohne Additiv getestet wird, und anschließend die Reibungswerte verglichen werden [Prasad, 2010, Aldana et al., 2014, Masuko et al., 2015]. Bei Untersuchungen dieser Art wird das Additiv vor dem Start einer Messung ins Tribometer zugegeben. Bei vielen technischen Tribosystemen werden zusätzliche Additive allerdings oft erst nachträglich zugegeben, wenn die Maschinen schon seit einiger Zeit betrieben worden sind, sodass zwischen den wissenschaftlichen Labortests und der technischen Praxis ein grundlegender Unterschied entsteht. Um wissenschaftliche Tribotests anwendungsorientierter zu gestalten, wird in dieser Arbeit eine Testweise eingeführt, die möglicherweise nicht neu, aber zumindest selten ist. Dabei wird das Additiv in das bereits laufende Tribometer zugegeben, wenn die Einlaufphase schon abgeschlossen ist, und das Gerät schon zum Beispiel seit 20 Stunden gelaufen ist. Dadurch entsteht die Möglichkeit, zu untersuchen, wie ein Additiv ein bereits laufendes Tribosystem beeinflusst. Ein Beispiel des Reibungsverlaufs bei einer solchen Additivzugabe des Rewitec-Additivs, das bereits im Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurde, ist in Abbildung 10 dargestellt. Die hier exemplarisch gezeigte Messung wurde im Motoröl Honda Ultra Green 0W8 bei 70°C, einer Normalkraft von 5 N und einer Drehzahl von 4000 min⁻¹ durchgeführt.

Da das System vor der Additivzugabe ca. 18 Stunden lief, ist das Reibungsniveau sehr stabil (Abb. 10). Um die Stärke der im folgenden Verlauf stattfindenden Reibungsänderungen aus dem Diagramm leichter ablesen zu können, wird das erste stabile Reibungsniveau auf 1 normiert, sodass die relative Reibungsänderung direkt in Prozent ablesbar ist. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird ins System das Additiv zugegeben, sodass die Additivkonzentration im System von 0,0 auf 0,4 % ansteigt. Da das Additiv die Viskosität des Öls nicht beeinflusst, was experimentell geprüft wurde, kommt die anschließende Reibungsänderung nur durch die Änderung der Gleitreibung zwischen

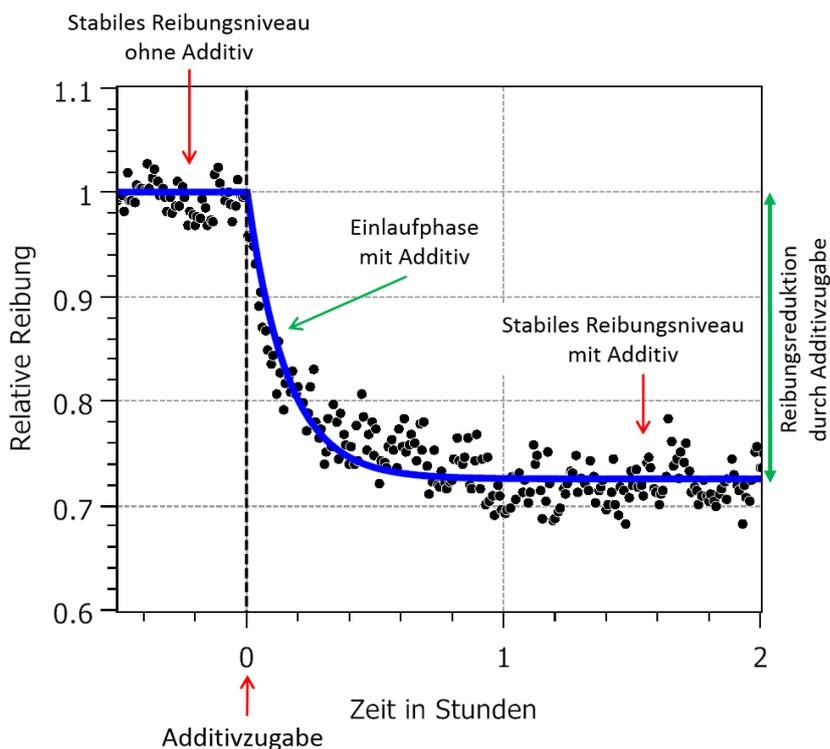


Abbildung 10: Ein typischer Reibungsverlauf bei einer Zugabe des Rewitec-Additivs in ein bereits laufendes System. Die Messung wurde im Motoröl Honda Ultra Green 0W8 bei 70°C, einer Normalkraft von 5 N und einer Drehzahl von 4000 min⁻¹ durchgeführt. Das erste stabile Reibungsniveau vor der Additivzugabe ist auf 1 normiert, sodass die relative Reibungsänderung direkt in Prozent ablesbar ist. Die durch die Additivzugabe verursachte Einlaufphase ist mit der Funktion $f(t) = 1 - C \cdot [1 - e^{-t/\tau}]$ gefittet ($C = 0,27$; $\tau = 0,15$ h). Die Reibungsreduktion beträgt nach der Einlaufphase 27 %.

den beiden Metalloberflächen zustande. Nach der Additivzugabe beginnt eine neue, durch die Additivwirkung bedingte Einlaufphase, die mathematisch durch eine exponentiell abfallende Funktion $f(t) = 1 - C \cdot [1 - e^{-t/\tau}]$ beschrieben werden kann. Die Tatsache, dass sich die Einlaufphasen in Tribologie ziemlich genau durch abfallende Exponentialfunktionen fitten lassen, wurde bereits im Artikel [Mulhearn and Samuels, 1962] erwähnt. Nach ca. 30 Minuten ist die Einlaufphase abgeschlossen, und ein zweites stabiles Reibungsniveau beginnt. Wenn man die beiden Niveaus vor und nach der Additivzugabe vergleicht, dann stellt man fest, dass das Additiv eine Reibungsreduktion von ca. 27 % erzielt hat.

3.1.7 Analyse der tribologisch beanspruchten Oberflächen

Zur vollständigen tribologischen Analyse eines Additivs reicht eine Untersuchung der Reibungskraft nicht aus, sondern es ist ebenfalls relevant, wie das Additiv langfristig solche Größen wie Rauheit, Verschleiß und chemische Zusammensetzung der Ober-

flächen beeinflusst. Um die mit Additiv behandelten Oberflächen zu untersuchen, werden zwei Proben präpariert, die bei identischen Bedingungen im Tribometer behandelt werden, allerdings wird nur bei einer Probe das Additiv eingesetzt. Nach der Behandlung im Tribometer werden die Proben in einem Ultraschnallbad mit Isopropanol ca. 10 Minuten lang gereinigt, sodass die Ölreste komplett entfernt werden. Anschließend werden die Oberflächen mit Lasermikroskopie [Webb, 1996] und XPS [Vickerman and Gilmore, 2009] analysiert.

Der Verschleiß kann am einfachsten durch das Wiegen der Probe vor und nach dem Experiment gemessen werden. Dies ist allerdings nur dann möglich, wenn die Masse des abgetragenen Materials mindestens mehrere Milligramm beträgt, und somit zuverlässig mit gängigen Laborwaagen messbar ist. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten System wird kaum mehr als ein Milligramm des Stahls abgetragen. Dies hat zur Folge, dass eine andere zuverlässige Messmethode gefunden werden muss. An dieser Stelle werden die geometrischen Eigenschaften des Stifts bzw. der Kugel ausgenutzt, die indirekt die Verschleißbestimmung ermöglichen, denn durch den Verschleiß der Kugel wird die Verschleißspur immer breiter, sodass die Spurbreite als Maß für den Verschleiß genutzt werden kann. Diese Methode wurde bereits in Literatur beschrieben [Pradhan and Das, 2014]. Sie kann natürlich nur dann sinnvoll angewendet werden, wenn sowohl die Kugel als auch die Platte aus ähnlichen Materialien bestehen, sodass auch die Verschleißraten der beiden Körper vergleichbar sind. Um also den Verschleiß bei den mit und ohne Additiv behandelten Proben zu vergleichen, können einfach die Spurbreiten auf den beiden Proben verglichen werden. Die Spur wird mit Hilfe von konfokaler Lasermikroskopie gemessen. Dafür wird das Gerät Keyence VK-9710 mit einem violetten Laser der Wellenlänge 408 nm verwendet. Wie die Spurbreite gemessen wird, ist in Abbildung 11a dargestellt. Außerdem ist der Zusammenhang zwischen dem Verschleiß und der Spurbreite in Abbildung 11b durch eine Schemazeichnung veranschaulicht.

Die Rauheit wird ebenfalls durch optische Analyse mit Hilfe des Lasermikroskops Keyence VK-9710 ermittelt. Die Oberflächen werden mit 50x-Linse aufgenommen und die Rauheit wird durch die zum Gerät gehörende Software VK3 oder durch das Programm Gwyddion automatisiert berechnet. In Abbildung 11a ist der Bereich der Verschleißspur, in dem die Rauheit bestimmt wird, mit einem grünen Rahmen gekennzeichnet. Dieser Bereich ist ca. 300 μm breit und geht quer durch die gesamte Reibspur. Die Rauheitswerte streuen innerhalb der Spur nur gering, deswegen ist eine ausreichende Genauigkeit gewährleistet, wenn die Rauheit repräsentativ für die gesamte Probe in dem oben definierten Bereich bestimmt wird.

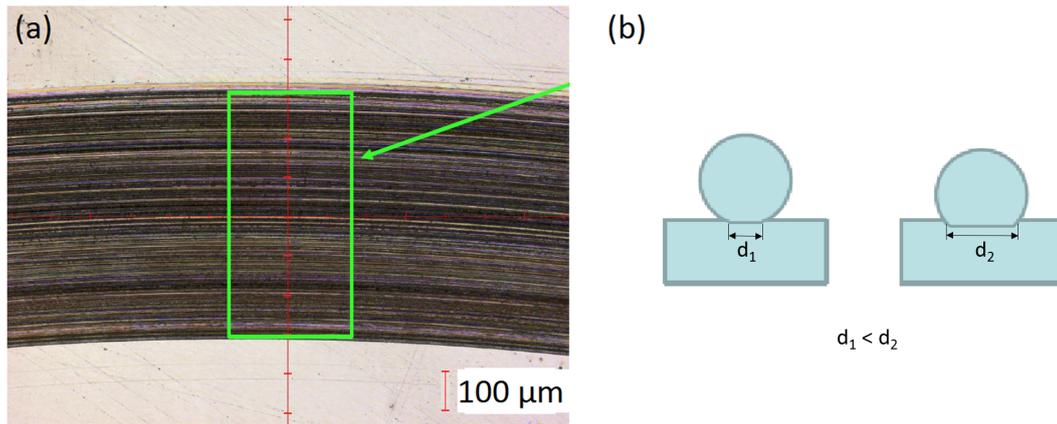


Abbildung 11: (a) Eine laserlichtmikroskopische Aufnahme der tribologisch beanspruchten Oberfläche, auf der die Spurbreite für die Verschleißabschätzung bestimmt werden kann. Mit dem grünen Rahmen ist der Bereich, in dem die Rauheit bestimmt wird, gekennzeichnet. (b) Schematische Erklärung, warum die Spurbreite als Maß für den Verschleiß verwendet werden kann.

Die Experimente haben gezeigt, dass eine Analyse der Kugeln keine zusätzlichen Informationen liefert, da die beiden Reibungspartner aus dem gleichen Material bestehen und somit auch gleich verschleifen werden.

Um feststellen zu können, ob ein Additiv eine schützende Schicht auf den Kontaktflächen aufbaut, ist eine chemische Analyse der Oberflächen notwendig. Üblicherweise wird in Tribologie zu diesem Zweck entweder EDX [Straffelini et al., 2016, Gulzar et al., 2016, Huang et al., 2017] oder XPS [Rapoport et al., 2003, Xu et al., 2013, Du et al., 2016, De Barros Bouchet et al., 2017] verwendet, wobei ein deutlicher Vorteil von XPS darin besteht, dass durch abwechselndes Messen und Sputtern ein Tiefenprofil erstellt werden kann [Vickerman and Gilmore, 2009], das anzeigt, wie sich die chemische Zusammensetzung der Oberfläche mit der Tiefe verändert. In dieser Arbeit wird XPS genutzt, um Tiefenprofile von den tribologisch beanspruchten, mit oder ohne Additiv behandelten Oberflächen zu erstellen.

3.2 Tribologische Experimente zur Untersuchung des Schichtsilikat-basierten Mikroteilchen-Öladditivs

Die Zusammensetzung des Schichtsilikat-basierten Mikroteilchen-Öladditivs von Rewitec wurde im Abschnitt 2.2.2 beschrieben, und seine Fähigkeit, die Reibung in bereits laufenden ölgeschmierten Systemen zu reduzieren, wurde in Abbildung 10 exemplarisch vorgestellt. In diesem Unterkapitel 3.2 werden die Ergebnisse der umfangreichen tribologischen Experimente präsentiert, die auf den im Abschnitt 3.1 vorbereiteten Methoden basieren. Dabei sollen Informationen gewonnen werden, die dazu dienen, die Wirkungsmechanismen des Additivs zu verstehen und ein tribologisches Modell aufzustellen. Zuerst soll geklärt werden, ob die Additivwirkung vom Zugabezeitpunkt oder vom Schmierstoff abhängig ist, und ob es eventuell Wechselwirkungen mit anderen Additiven gibt. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen der Additivkonzentration und der Reibungsreduktion untersucht. Außerdem wird die Wirkungsdauer des Additivs nach der Zugabe ins System analysiert. Schließlich soll der chemische und physikalische Einfluss des Additivs auf die Kontaktflächen untersucht werden.

3.2.1 Variation des Zeitpunkts der Additivzugabe

In den Abschnitten 3.1.5 und 3.1.6 wurde erklärt, dass es beim verwendeten Tribometer möglich ist, das Additiv sowohl vor als auch während der Messung zuzugeben, und in der Abbildung 10 wurde gezeigt, dass das Additiv bei einer Zugabe während der Messung die Reibung signifikant reduziert (um 27 %). Um zu prüfen, ob durch die unterschiedlichen Zeitpunkte der Additivzugabe ein Unterschied entsteht, wurden zwei Messungen durchgeführt, bei denen das Additiv entweder vor dem Start oder nach ca. anderthalb Stunden zugegeben wurde. Dabei wurden die Standardparameter verwendet (Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320 bei 70°C, eine Normalkraft von 7 N, eine Drehzahl von 2500 min⁻¹, Additivkonzentration nach der Zugabe 0,4 %). Das Ergebnis ist in Abbildung 12 zu sehen.

Bereits nach einer Stunde ist es deutlich zu erkennen, dass das noch ohne Additiv laufende System eine deutlich höhere Reibung als das mit Additiv behandelte System hat (Abb. 12). Wenn in das erste System das Additiv zugegeben wird, gleicht sich der Unterschied allerdings schnell aus, sodass die Reibung nun in beiden Systemen im Vergleich zum Referenzniveau um ca. 25 % reduziert ist. Dies bedeutet, dass das Additiv sowohl in bereits eingelaufenen als auch in neuen, noch nicht in Betrieb genommenen Systemen erfolgreich eingesetzt werden kann, was vor allem bei technischen Anwendungen relevant ist. Außerdem folgt daraus, dass beide Testweisen des Additivs

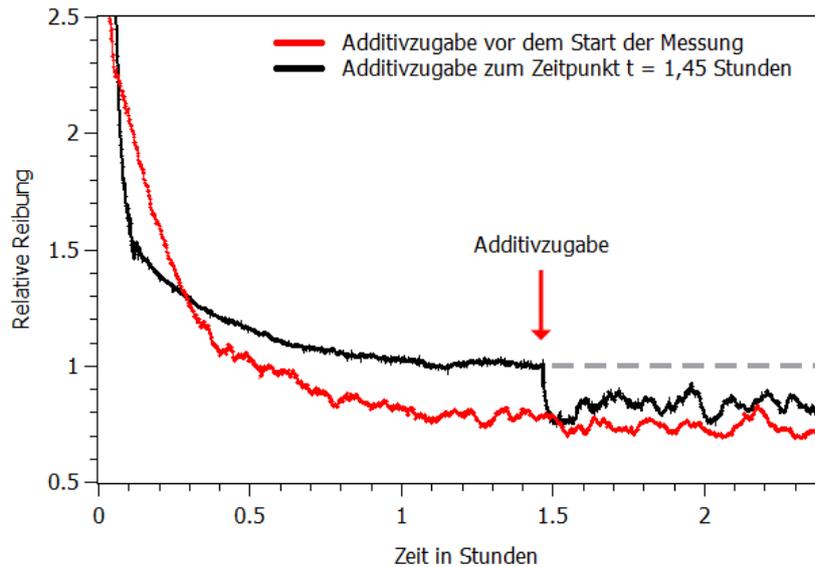


Abbildung 12: Variation des Zeitpunkts der Additivzugabe. In einer Messung wurde das Additiv vor dem Start der Messung zugegeben (rote Kurve), in der anderen Messung erst nach ca. anderthalb Stunden (schwarze Kurve). Es ist zu erkennen, dass in beiden Fällen eine vergleichbare Reibungsreduktion erzielt wird, sodass beide Kurven am Ende ein ähnliches Reibungsniveau erreichen.

vergleichbar und somit gleichberechtigt sind. Um die wissenschaftlichen Tests anwendungsorientierter zu gestalten, wird das Additiv bei weiteren Experimenten während der Messung zugegeben. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass dabei sowohl das Reibungsniveau ohne Additiv als auch das Reibungsniveau mit Additiv in einer Messung bestimmt werden, während bei der anderen Messmethode dafür zwei Experimente gebraucht werden.

3.2.2 Additivwirkung in verschiedenen Ölen

Bis jetzt wurden tribologische Tests des Rewitec-Additivs nur in zwei Ölen präsentiert, im Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320 und im Motoröl Honda Ultra Green 0W8. Trotz der erfolgreichen Tests mit den zwei oben genannten Ölen, ist es unklar, ob das Additiv universell in allen gängigen Schmierstoffen funktioniert, denn es ist durchaus möglich, dass die Additivwirkung von der Viskosität des Öls abhängt, oder dass das Additiv mit anderen in Ölen bereits enthaltenen Additiven chemisch oder physikalisch wechselwirkt, und dadurch von der Ölzusammensetzung abhängig ist, wobei eine chemische Wechselwirkung unwahrscheinlich ist, denn die Teilchen-Additive sind generell überwiegend chemisch neutral [Spikes, 2015]. Um dies experimentell zu prüfen, wurde das Additiv in einer Reihe von unterschiedlichen gängigen kommerziellen Ölen getestet. In Abhängigkeit von der Viskosität des Schmierstoffs wurde die Drehzahl und

die Normalkraft angepasst, sodass alle Tests im gleichen Reibungsregime stattfinden. Das Additiv wurde jeweils erst nach 18 Stunden zugegeben, sodass dadurch sichergestellt wurde, dass das System stabil läuft, und die Einlaufphase bereits abgeschlossen ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Abbildung 13 dargestellt.

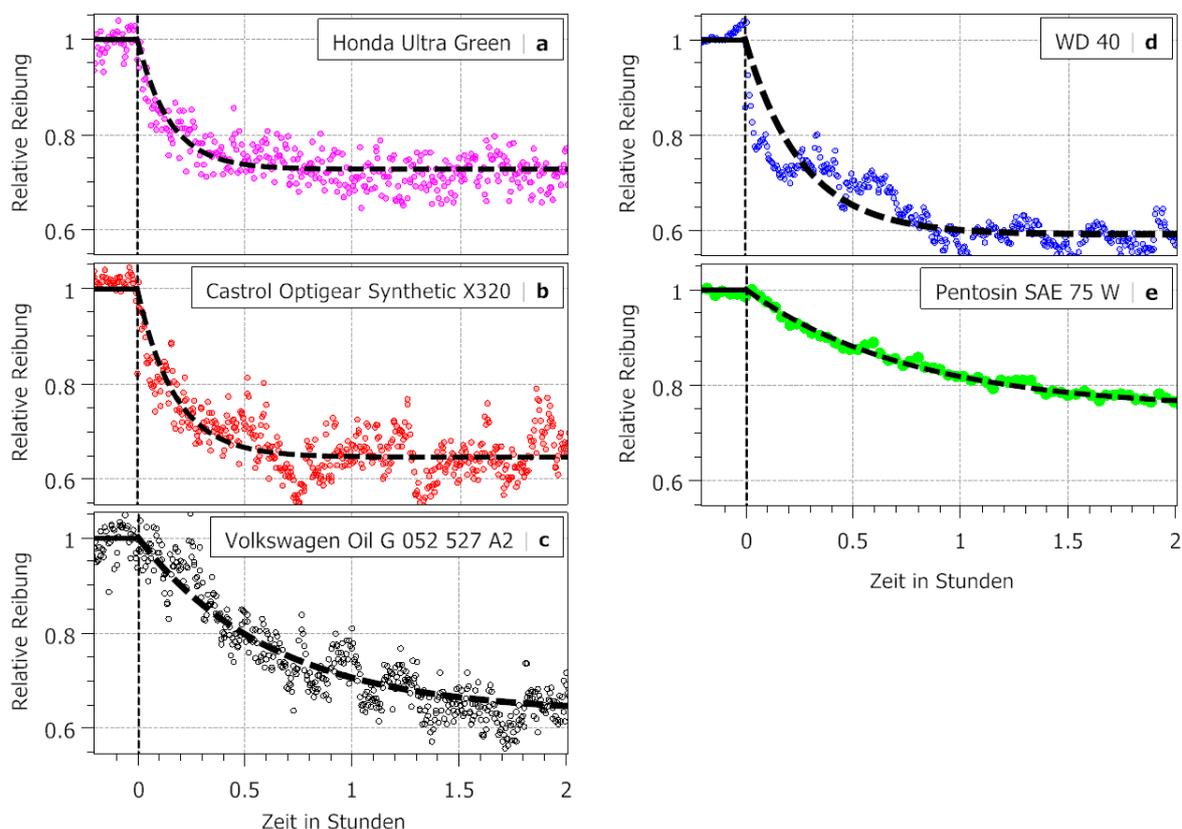


Abbildung 13: Quantitative Analyse des Reibungsverlaufs nach der Additivzugabe in verschiedenen gängigen Ölen. In allen Fällen wurde eine Reibungsreduktion zwischen 20 und 40 % beobachtet. Die Daten wurden durch die Funktion $f(t) = 1 - C \cdot [1 - e^{-t/\tau}]$ gefittet, wobei die Fittparameter in der Tabelle 2 aufgelistet sind.

Erstaunlicherweise hat das Additiv nicht nur in den Motor- (Abb. 13a) oder den Getriebeölen (Abb. 13b,c,e), sondern sogar im Öl aus dem Multifunktionspray WD 40 (Abb. 13d) eine signifikante Reibungsreduktion erzielt, die bei allen Ölen zwischen 20 und 40 % lag. Da das Additiv in verschiedenen von Herstellern zusätzlich voradditivierten Ölen eine stabile Funktion gezeigt hat, kann daraus geschlossen werden, dass es offensichtlich zu keinen schädlichen Wechselwirkungen zwischen Rewitec und den anderen Additiven kommt. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass das Rewitec-Additiv nur in Anwesenheit von bestimmten anderen Additiven funktioniert, die zum Beispiel die Rolle eines Katalysators bei bestimmten Reaktionen übernehmen. Um dies zu prüfen, wurde ein Test im Weißöl (auch Paraffinöl), das additivfrei ist, durchgeführt (Abb. 14). Für diese Messung wurden die Standardparameter verwendet.

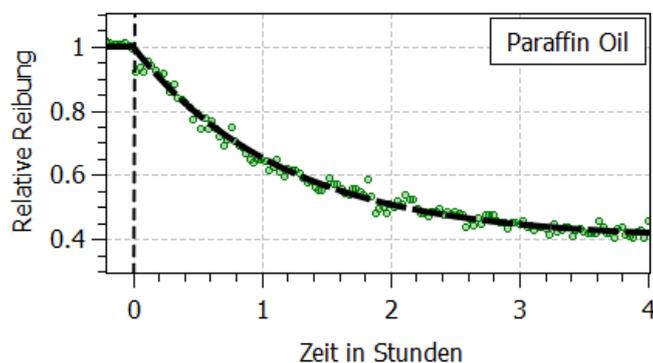


Abbildung 14: Quantitative Analyse des Reibungsverlaufs nach der Additivzugabe im Weißöl (Paraffinöl). Eine signifikante Reibungsreduktion von ca. 60 % wird beobachtet. Die experimentell ermittelten Reibungswerte wurden durch die Funktion $f(t) = 1 - C \cdot [1 - e^{-t/\tau}]$ gefittet. ($c = 0,60$; $\tau = 1,17$.)

Im unadditivierten Weißöl hat das Additiv nach 4 Stunden eine Reibungsreduktion von ca. 60 % erzielt, was die davor präsentierten Werte mit voradditivierten kommerziellen Ölen übersteigt. Die im Weißöl erzielte Reibungsreduktion zeigt, dass das Rewitec-Additiv keine weiteren Additive benötigt, um Reibung zu reduzieren, und als selbständiges Produkt wirkt. Die Tatsache, dass Rewitec im Weißöl eine höhere Reibungsreduktion als in voradditivierten Ölen erreicht, ist plausibel, denn die kommerziellen Öle sind so weit optimiert, dass es kaum möglich ist, die Reibung noch weiter zu reduzieren. Das Weißöl dagegen ist kein effizienter Schmierstoff, sodass es bei dem Öl viel Verbesserungspotential gibt.

In dieser Arbeit wurden nicht nur bereits genannte, sondern noch weitere Öle in Kombination mit Rewitec-Additiv getestet, die aber aus Platzgründen nicht alle gezeigt werden können. Die wichtigsten Ergebnisse und die dazugehörigen Messparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Bei einer genauen Betrachtung der Messergebnisse in Tabelle 2 fällt auf, dass das Additiv nicht nur bei einer Temperatur von 70°C, sondern auch bei Raumtemperatur wirkt. Dabei werden bei beiden Temperaturen sehr ähnliche Reibungsreduktionen erzielt. Dies bedeutet, dass der reibungsmindernden Additivwirkung keine thermisch aktivierte Prozesse, sondern wahrscheinlich mechanische Effekte zugrunde liegen, was die Additivwirkung temperaturunabhängig macht. Diese Additiveigenschaft stellt einen enormen Vorteil gegenüber den klassischen Additiven wie ZDDP und MoDTC dar, die hohe Temperaturen für ihre thermisch aktivierte Wirkung benötigen (s. 2.2.2).

Öl	T [°C]	f [min ⁻¹]	Konz. [%]	L [N]	ΔF [%]	τ [h]
Castrol Optigear X320	70	2500	0.4	7	35	0.18
Volkswagen G 052527 A2	20	4000	0.4	7	37	0.63
Pentosin SAE75W	20	2500	0.4	7	25	0.78
WD 40	70	2500	0.8	7	41	0.26
Honda Ultra Green	70	4000	0.4	5	27	0.15
Honda Ultra Green	20	4000	0.4	5	35	0.09
Honda Ultra LEO	20	4000	0.4	5	20	1.96
Honda Ultra Next	20	4000	0.4	5	30	0.28
Paraffin Öl	70	2500	0.4	7	60	1.17

Tabelle 2: Ergebnisse und dazugehörige Messparameter der Tests von verschiedenen Ölen in Kombination mit Rewitec-Additiv. Die Tabelle beinhaltet die Ölbezeichnungen sowie die genauen Werte für die Temperatur T , Drehzahl f , Additivkonzentration, Normalkraft (Load) L , erzielte Reibungsreduktion ΔF und die Zeitkonstante τ , wobei die letzten zwei Parameter durch das Fitten mit der Funktion $f(t) = 1 - C \cdot [1 - e^{-t/\tau}]$ ermittelt wurden.

Außerdem sind in der Tabelle die Zeitkonstanten τ enthalten, die für die Reibungsreduktion benötigte Zeit beschreiben. Die Werte von τ streuen zwischen 0,09 und 1,96 Stunden, wobei trotz sorgfältiger Analyse kein Zusammenhang zwischen τ und irgendeinem anderen Parameter erkennbar ist.

3.2.3 Einfluss der Additivkonzentration

Im bisherigen Verlauf dieser Arbeit wurde fast ohne Ausnahme eine Additivkonzentration von 0,4 % gewählt, die nicht weit von der vom Hersteller empfohlenen Konzentration von 0,2 % liegt. Um zu erfahren, wie sich die Additivwirkung bei niedrigeren und bei deutlich höheren Konzentrationen verändert, wurde eine Messreihe durchgeführt, bei der die Additivkonzentration systematisch variiert wurde. Die Messserie wurde im Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320 bei Standardbedingungen durchgeführt, und die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt.

Schon bei niedrigster getesteter Konzentration von 0,03 % wird die Reibung durch die Additivzugabe deutlich reduziert. Offensichtlich ist es bereits ausreichend, wenn nur wenige Additivteilchen den Kontakt erreichen, und somit das Tribosystem modifizieren. Die optimale Konzentration liegt bei ca. 0,3 - 0,4 %. In dem Fall befinden sich im System so viele Teilchen, dass sie die Kontaktoberflächen ausreichend bedecken und dadurch die Reibung reduzieren. Bei zu hohen Konzentrationen von über 1 % ist die Teilchenmenge im System so groß, dass es möglicherweise zu mechanischem "Verhaken" von Teilchen im Kontakt führt, da zwischen den Kontakten sich mehrere

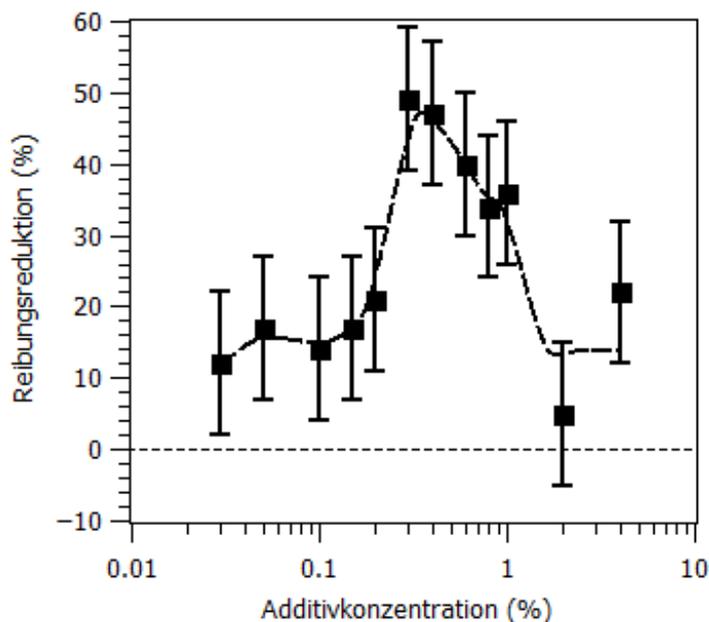


Abbildung 15: Relative Reibungsreduktion in Abhängigkeit von der Additivkonzentration. Die Konzentration wurde zwischen 0,03 % und 4 % variiert. Für die Messungen wurden die Standardparameter verwendet. Schon bei der niedrigsten Konzentration kann eine deutliche Additivwirkung beobachtet werden, wobei die optimale Konzentration bei ca. 0,3 - 0,4 % liegt. Bei zu hohen Konzentrationen über 1 % sinkt die reibungsmindernde Wirkung wieder. (Die durch die Punkte gehende Linie dient nur zur Orientierung.)

Schichten von Teilchen ansammeln, wobei die Reibung durch das Additiv auch hier reduziert wird. Aus technischer Sicht ist das Additiv ziemlich anwenderfreundlich, da das Produkt kaum zu unter- bzw. überdosieren ist. Bei in der Literatur zu findenden Tests mit Schichtsilikaten wurde eine Konzentration zwischen 0,5 und 2 % gewählt (s. 2.2.2).

3.2.4 Wirkungsdauer des Additivs

Nachdem die Funktionsweise des Additivs in verschiedenen Ölen bei verschiedenen Bedingungen und verschiedenen Konzentrationen untersucht wurde, und alle Tests eine deutliche Reibungsreduktion gezeigt haben, stellt sich die Frage, wie lange die durch die Additivzugabe bedingte Reibungsreduktion andauert. Dies hängt vor allem von dem Wirkungsmechanismus des Additivs ab. Es soll also geprüft werden, ob die Additivteilchen während des Reibungsvorgangs verbraucht bzw. unwirksam gemacht werden. Dies kann durch mechanisches Zerreiben oder durch eine chemische Veränderung der Teilchen verursacht werden. Um einen möglichen Additivverbrauch zu analysieren, wurde ein Langzeittest durchgeführt, bei dem das System nach der Additivzugabe noch

tagelang betrieben wurde. Der Reibungsverlauf dieser Messung ist in Abbildung 16 dargestellt.

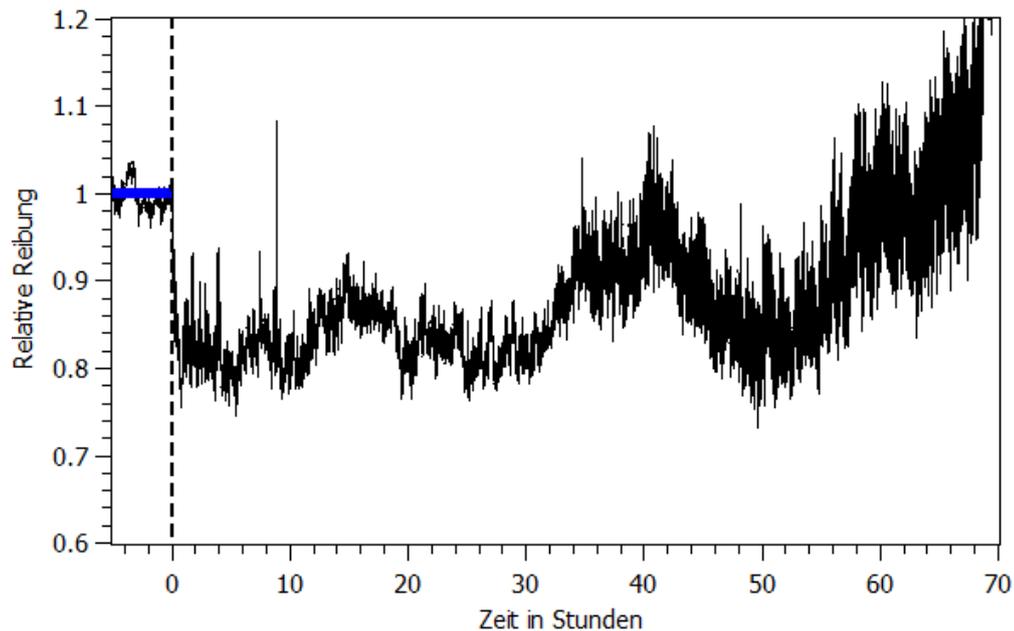


Abbildung 16: Test der Wirkungsdauer des Additivs im Getriebeöl Castrol Optigear Synthetic X320 bei Standardbedingungen. Nach der Additivzugabe wird eine typische Reibungsreduktion beobachtet. In den weiteren 50 Betriebsstunden (7,5 Mio. Umdrehungen) bleibt die Reibung auf dem durch das Additiv reduzierten Niveau, wobei es immer wieder zu Schwankungen des Werts kommt. Anschließend steigt die Reibung kontinuierlich, wobei nach 60 Betriebsstunden (9 Mio. Umdrehungen) der reibungsmindernde Effekt verschwindet.

Nach 18 Stunden des Einlaufens des Systems und der anschließenden Additivzugabe zum Zeitpunkt $t = 0$ wird eine typische Reibungsreduktion beobachtet, wobei das Reibungsniveau abgesehen von Schwankungen in den weiteren 50 Stunden ziemlich stabil auf dem durch das Additiv reduzierten Niveau bleibt (Abb. 16). Die Anwesenheit von Schwankungen des Reibungswerts ist plausibel, denn das System macht in diesen 50 Stunden 7,5 Millionen Umdrehungen, sodass es immer wieder zu bestimmten Kontaktflächenveränderungen und somit auch zu Reibungsveränderungen führen kann. Nach 50 Stunden fängt die Reibung an, kontinuierlich zu steigen, wobei nach 60 Stunden bzw. nach 9 Millionen Umdrehungen die reibungsmindernde Wirkung verschwindet. Dies bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt die Konzentration der funktionsfähigen Additivteilchen im System mittlerweile äußerst gering ist, denn das Additiv erzielt schon bei niedrigsten Konzentrationen eine messbare Reibungsreduktion (vgl. Abb. 15). Offensichtlich liegt der Reibungsreduktion ein Wirkungsmechanismus zugrunde, bei dem die Additivteilchen verbraucht werden. Mögliche Ursachen dafür werden im Kapitel 3.3 diskutiert.

3.2.5 Einfluss des Additivs auf die Oberflächentopographie

Um zu verstehen, wie die durch das Additiv erzielte Reibungsreduktion zustande kommt, muss untersucht werden, ob sich die geometrischen Eigenschaften der Kontaktoberflächen unter dem Einfluss des Additivs verändern, wobei die Größen wie Verschleiß und Oberflächenrauheit eine besonders wichtige Rolle bei dieser Analyse spielen. Um den Additiveinfluss auf die Oberflächen bei Gleitreibung zu untersuchen, wurden zwei Proben bei Standardbedingungen jeweils 23 Stunden behandelt, wobei nur eine von den beiden Proben mit Additivzusatz behandelt wurde. Die Reibspuren der beiden Proben sind in Abbildung 17 dargestellt.

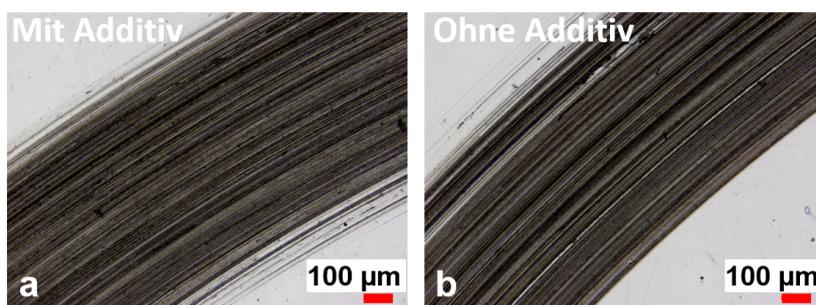


Abbildung 17: Laserlichtmikroskopische Aufnahmen: zwei durch Gleitreibung bei Standardbedingungen beanspruchte Proben, wobei nur eine von denen (a) mit Additivzusatz behandelt wurde. Beide Reibspuren sind ähnlich breit und weisen zahlreiche Rillen entlang der Bewegungsrichtung der Kugel auf. Optisch ist kein deutlicher Unterschied erkennbar.

Die Breiten der beiden Reibspuren sind ähnlich, sodass dadurch, wie im Abschnitt 3.1.7 beschrieben wurde, auch der Verschleiß auf beiden Proben vergleichbar ist. Außerdem weisen beide Reibspuren ähnliche Rillen auf, die entlang der Bewegungsrichtung der Kugel verlaufen. Es besteht also kein deutlich erkennbarer Unterschied zwischen den durch Gleitreibung erzeugten Spuren. Um diese Analyse zu erweitern, wurden auf eine ähnliche Art und Weise zwei durch Rollreibung beanspruchte Proben präpariert. Dafür wurden die Standardparameter verwendet, wobei jede Probe 72 Stunden behandelt wurde. Die Fotos und die laserlichtmikroskopischen Aufnahmen der präparierten Oberflächen sind in der Abbildung 18 dargestellt.

Wenn man in Abbildung 18 die Aufnahmen der bei Rollreibung mit Additiv (linke Spalte) und ohne Additiv (rechte Spalte) präparierten Proben betrachtet, fallen mehrere Unterschiede auf. Sogar schon auf den fotografischen Abbildungen ist ein deutlicher Unterschied erkennbar, denn die Reibspuren auf der mit Additiv behandelten Probe sehen deutlich homogener aus, was auch auf laserlichtmikroskopischen Aufnahmen bestätigt wird. Außerdem weist die Probe ohne Additiv eine bläuliche oder violette

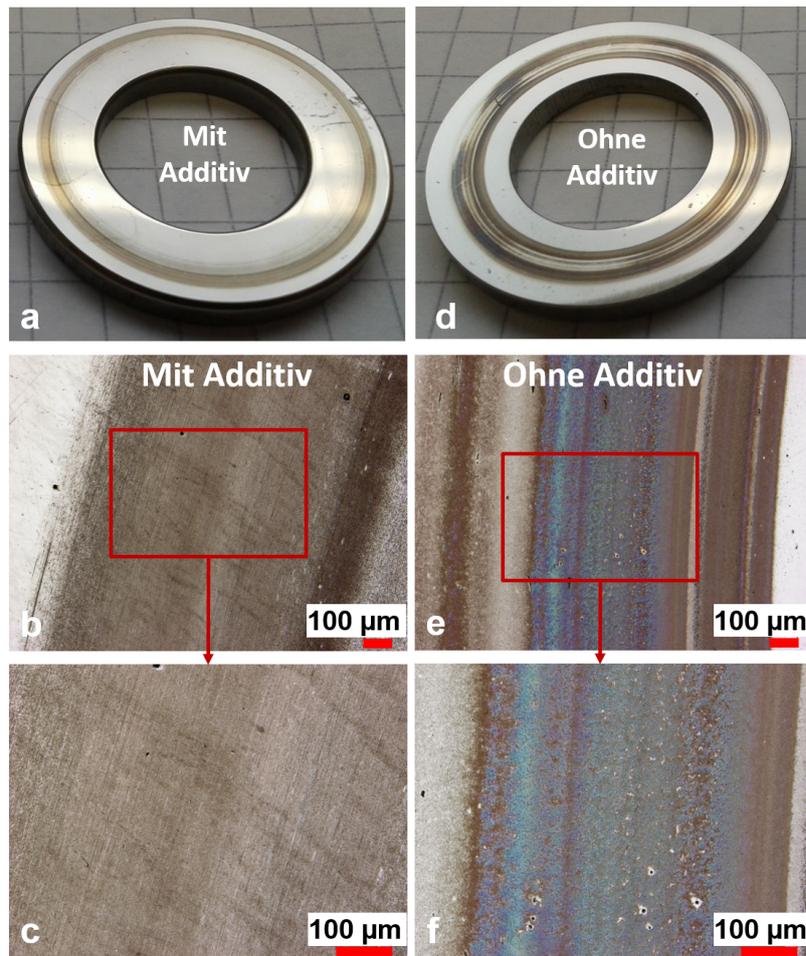


Abbildung 18: Fotografische (a,d) und laserlichtmikroskopische (b,c,e,f) Aufnahmen der durch Rollreibung beanspruchten Proben. Die mit Additiv behandelte Probe (a,b,c) sieht im Vergleich zu der Referenzprobe (d,e,f) homogener und gleichmäßiger aus. Außerdem ist eine bläuliche oder violette Färbung auf der ohne Additiv behandelten Probe zu erkennen (e,f), was auf Anlauffarben hindeutet. Diese Probe weist noch mehrere Löcher in der Oberfläche mit einem Durchmesser von ca. 5 - 8 μm auf (f).

Färbung auf, während die mit Additiv behandelte Probe eine typische Stahlfarbe hat. Falls es sich bei der Färbung um eine Anlauffarbe handelt, deutet es darauf hin, dass die Temperatur der Kontaktoberflächen während des Reibungsvorgangs ohne Additiv deutlich höher ist, und ca. 280 - 300°C entspricht [Gordon, 1979]. Zudem weist die ohne Additiv behandelte Oberfläche viele Löcher mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern auf, die auf Materialausbruch durch Ermüdungverschleiß hindeuten. Auf der mit Additiv behandelten Probe sind solche Löcher kaum zu finden. Das Additiv ist also in der Lage, Ermüdungverschleiß zu reduzieren.

Die qualitative Beschreibung der durch Gleitreibung präparierten Proben zeigte keine deutliche Spuren der Additivwirkung. Bei Rollreibung dagegen wurde festgestellt, dass das Additiv offensichtlich die Last gleichmäßiger verteilt, dadurch die Oberfläche schont

und als Folge auch die Oberflächentemperatur senkt. Die Oberflächen wurden anschließend quantitativ untersucht, indem die Oberflächenrauheit der Reibspuren analysiert wurde. Die Rauheitswerte sind in Abbildung 19 in Form eines Säulendiagramms dargestellt.

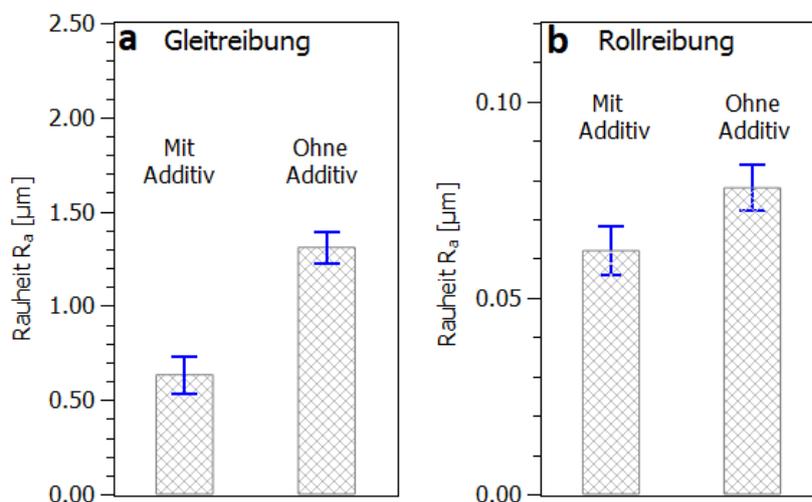


Abbildung 19: Vergleich der Oberflächenrauheitswerte R_a der mit und ohne Additiv behandelten Proben. Dabei wurden die Proben durch Gleit- (a) oder Rollreibung (b) beansprucht. Bei Gleitreibung wird eine Rauheitsreduktion durch das Additiv um 50 % und bei Rollreibung trotz schon ohnehin sehr glatter Oberfläche um 20 % beobachtet.

Die scheinbar sehr ähnlichen Proben, die durch Gleitreibung mit oder ohne Additiv beansprucht wurden, weisen einen enormen Unterschied in der Oberflächenrauheit auf, sodass die Rauheit durch die Additivanwendung halbiert wurde (Abb. 19a). Auch bei Rollreibung gibt es eine deutliche Rauheitsreduktion um ca. 20 % durch das Additiv, wobei die etwas geringere Reduktion dadurch erklärbar ist, dass die Oberflächen im Rollreibungsmodus ohnehin schon sehr glatt sind (Abb. 19b). Aus diesen Ergebnissen folgt, dass das Additiv eine polierende Wirkung hat, und durch gleichmäßigere Lastverteilung eine Bildung von Rauheiten verhindert.

Vor allem bei Analyse der durch Rollreibung erstellten Reibspuren wird eine oberflächenschonende Wirkung des Additivs beobachtet. Es bedeutet, dass das Additiv im Gegensatz zu ZDDP auch bei Rollreibung wirkt, während die Wirkmechanismen von ZDDP an eine starke Scherbeanspruchung angewiesen sind (s. 2.2.2).

3.2.6 Chemische Oberflächenmodifizierung durch das Additiv

Es wurde bereits beschrieben, dass das Additiv nicht nur die Reibung, sondern auch die Oberflächenrauheit reduziert, und eine oberflächenschonende Wirkung hat. Nun muss untersucht werden, ob das Additiv die Oberfläche chemisch modifiziert und dadurch einen Tribofilm bildet, wie es vor allem bei klassischen Additiven wie ZDDP und MoDTC üblich ist (s. 2.2.2). Dafür wurden zwei Proben mit Additivanwendung präpariert, wobei sie durch Gleit- bzw. durch Rollreibung beansprucht wurden. Zum Vergleich wurde ein unbehandeltes Stahlplättchen und eine ohne Additiv bei Gleitreibung behandelte Probe vorbereitet. Anschließend wurde jede Probe mit Hilfe von XPS analysiert. Dabei wurden auf den Reibspuren Tiefenprofile durch abwechselndes Sputtern ($1 \mu\text{A}$, 2kV , Ar^+) und Scannen erstellt. Das Ergebnis der chemischen Analyse ist in Abbildung 20 zu sehen.

Um unterscheiden zu können, welche Elemente aus dem Schmierstoff und welche aus dem Stahl kommen, wird zuerst die unbehandelte Probe betrachtet. Vor dem Sputtern dominieren auf der Stahloberfläche die typischen Verunreinigungen aus Kohlenstoff und Sauerstoff, allerdings wird schon nach dem ersten Sputterschritt der Anteil aller Elemente außer Eisen sehr gering (Abb. 20d,h). Der Chromgehalt ist offensichtlich so niedrig, dass er mit der verwendeten Methode nicht detektierbar ist.

Die chemische Zusammensetzung der beiden mit Additiv präparierten Proben mit Gleit- und Rollreibung ist ähnlich (Abb. 20a,e und b,f). Vor dem Sputtern dominiert auf der Oberfläche eine Schicht aus Kohlenstoff und Sauerstoff, wobei ihre Menge mit der Tiefe deutlich abnimmt, und der Eisenanteil mit jedem Sputterschritt steigt. Im Gegensatz zum unbehandelten Stahl sind Kohlenstoff und Sauerstoff auch nach mehreren Sputterschritten noch deutlich nachweisbar. Außerdem kommen Aluminium und Calcium in geringen Mengen vor.

Um nun zu klären, ob die chemische Veränderung der Oberflächen durch den Schmierstoff oder durch das Additiv verursacht wird, muss die ohne Additiv behandelte Probe betrachtet werden (Abb. 20c,g). Auf dieser Probe ist weder Aluminium noch Calcium nachweisbar. Der Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil ist zwar höher als auf der unbehandelten Probe, aber wesentlich niedriger als auf den mit Additiv behandelten Proben. Es ist also eindeutig, dass das Additiv die tribologisch beanspruchten Oberflächen chemisch modifiziert, sodass eine Triboschicht gebildet wird. Diese Schicht hat einen hohen Anteil an Sauerstoff und Kohlenstoff, und enthält außerdem geringe Mengen von Aluminium und Calcium. Mögliche Bildungsmechanismen dieser Triboschicht werden im nächsten Abschnitt 3.3 diskutiert.

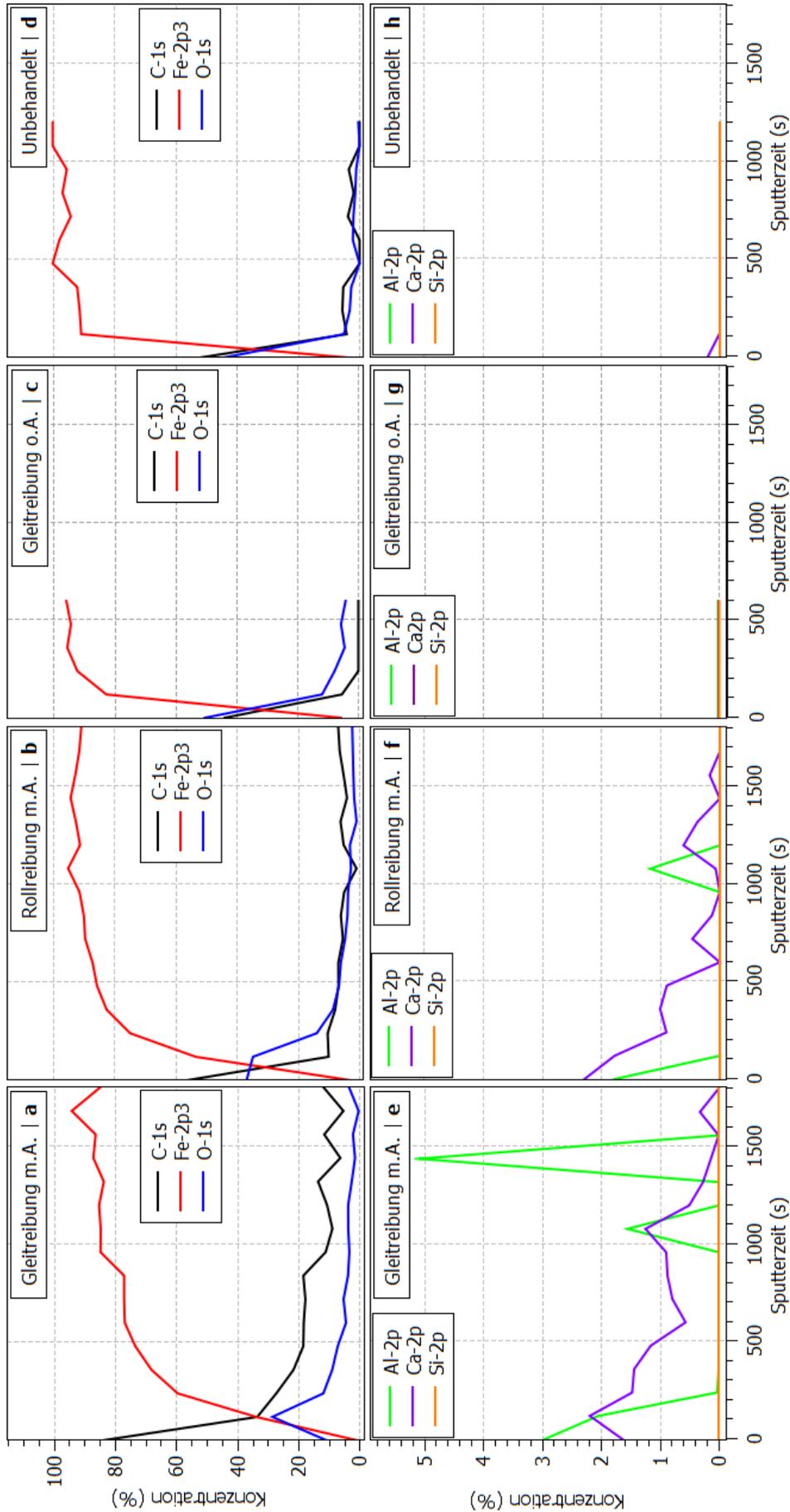


Abbildung 20: Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen von Proben, die durch folgende Behandlung präpariert wurden: Gleitreibung mit Additiv (a,e); Rollreibung mit Additiv (b,f); Gleitreibung ohne Additiv (c,g); unbehandelte Referenzprobe (d,h). Die Tiefenprofile sind durch abwechselnde XPS-Analyse und Sputtern (1 μ A, 2 kV, Ar⁺, 120 Sekunden pro Sputterschritt) entstanden. Alle bei der Analyse detektierten Elemente sind in den Diagrammen eingetragen. Die mit Additiv behandelten Proben fallen durch die Anwesenheit einer geringen Menge von Al und Ca und durch einen erhöhten Gehalt von C und O auf.

3.3 Diskussion und Erstellung eines Tribologischen Modells

Mit den durchgeführten tribologischen Experimenten wurde nachgewiesen, dass das Rewitec-Additiv unabhängig vom Zugabezeitpunkt die Reibung in vielen verschiedenen Ölen signifikant reduziert (um 20 - 60 %). Dabei hat das Additiv sowohl im unadditivierten Weißöl als auch in gängigen voradditivierten Motor- und Getriebeölen mit unterschiedlicher Viskosität funktioniert. Dies bedeutet, dass Rewitec keine Katalysatoren oder zusätzliche Additive benötigt, aber auch mit in Ölen enthaltenen Additiven keine schädliche Wechselwirkungen eingeht. Auch die Viskosität des Öls übt keinen erkennbaren Einfluss auf die Additivwirkung aus. Hiermit wurde gezeigt, dass mehrere verschiedene Schichtsilikate, nämlich Muskovit, Talk und Montmorillonit, gleichzeitig erfolgreich eingesetzt werden können.

Die Tests des Additivs wurden sowohl bei hohen Temperaturen (70°C) als auch bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei beiden Temperaturen war die Reibungsreduktion sehr ähnlich. Daraus folgt, dass der Wirkung von Rewitec im Gegensatz zu ZDDP oder MoDTC keine thermisch aktivierte Prozesse zugrunde liegen. Es finden also entweder mechanische Effekte oder Reaktionen, die keine hohe Aktivierungsenergie benötigen, statt. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die Wirkung durch das Scheren der Schichtsilikate zustande kommt.

Die Variation der Additivkonzentration im Öl hat gezeigt, dass bereits minimale Additivmengen bei einer Konzentration von 0,03 % eine messbare Reibungsreduktion erzielen. Offensichtlich reicht es aus, wenn wenige Schichtsilikat-Teilchen zwischen die Kontaktoberflächen gelangen, und somit die Metalloberflächen voneinander trennen. Mit steigender Konzentration wird das Additiv effizienter und zwischen 0,3 und 0,4 % wird die maximale Reibungsreduktion erreicht. Bei den Konzentrationen über 1% lässt die Wirkung wieder nach, da es vermutlich wegen einer Überdosierung zu mechanischem "Verhaken" von Schichtsilikat-Plättchen im Kontakt führt. Wenn man aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der Schichtsilikate annimmt, dass die flachen Additiv-Plättchen an den Oberflächen adsorbieren, werden die Oberflächen bei niedrigen Konzentrationen nur geringfügig bedeckt. Bei der optimalen Konzentration von 0,3 - 0,4 % sind die Oberflächen vermutlich komplett durch eine Schicht von Schichtsilikat-Plättchen bedeckt, sodass sie die Rauheiten ausgleichen und bei tribologischer Belastung gesichert werden. Bei Konzentrationen über 1 % wird diese Schicht durch zu viele Teilchen nicht mehr homogen, weil die Teilchen um Adsorptionsplätze konkurrieren und sich aufeinander schräg und ungeordnet legen, sodass die Wirkung uneffizienter wird. Bei den in Literatur beschriebenen Schichtsilikat-Additiven liegen die optimalen Konzentrationen zwischen 0,5 und 2 %, wobei ähnliche Teilchengröße von 0,1 - 5 μm

eingesetzt wird, während Rewitec bereits bei 0,4 % die maximale Wirkung erreicht. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass Rewitec Dispergiermittel enthält, das Agglomeration von Teilchen verhindert und für gleichmäßige Verteilung sorgt. Bei in Literatur getesteten Schichtsilikaten wurde auf Zusatz von Dispergiermittel verzichtet, was zu niedrigerer Effizienz führt und höhere Konzentrationen erfordert.

Die an der Oberfläche haftenden Schichtsilikat-Plättchen werden durch das kontinuierliche Scheren immer dünner, bis sie komplett zerrieben werden. Dies stellt kein Problem dar, denn es kommt sofort ein neues Plättchen aus dem Öl, das davor noch nicht geschert wurde. Ab einem bestimmten Zeitpunkt sollten allerdings alle Teilchen verbraucht sein, wenn der Reibungsreduktion tatsächlich das Scheren zugrunde liegt. Der Langzeittest des Additivs hat diese Vermutung bestätigt, und nach 9 Millionen Umdrehungen ist die reibungsmindernde Wirkung des Additivs verschwunden. Dies ist ein weiterer, indirekter Hinweis darauf, dass die Teilchen im Kontakt geschert werden.

Bei den meisten durchgeführten Tests wurde das Additiv ins laufende System zugegeben, sodass durch die Additivzugabe bedingte Reibungsänderung beobachtet werden konnte. Es wurde festgestellt, dass sofort nach dem Zugabezeitpunkt eine Einlaufphase beginnt, die ziemlich genau mit der abfallenden Exponentialfunktion $f(t) = 1 - C \cdot [1 - e^{-t/\tau}]$ gefittet werden kann. Auch dies lässt sich mit der Annahme, dass die Teilchen die Oberflächen bedecken, erklären, denn am Anfang sind die Oberflächen komplett frei, sodass die Teilchen eine freie Wahl für einen Adsorptionsplatz haben. Mit der fortschreitenden Bedeckung wird es für die Teilchen immer schwieriger, einen Adsorptionsplatz zu bekommen, sodass sich die Bedeckungsrate und der Anteil der bedeckten Oberfläche exponentiell verhalten. Wenn die Reibungsreduktion also durch die Oberflächenbedeckung durch Schichtsilikate zustande kommt, ist die exponentielle Reibungsabnahme nach der Additivzugabe plausibel und bestätigt erneut diese Annahme.

In der Literatur über Schichtsilikate wird von einer glättenden Wirkung berichtet, die dadurch zustande kommt, dass die Schichtsilikat-Plättchen an der Oberfläche adsorbieren und dadurch Oberflächenrauheiten ausgleichen (2.2.2). Aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Analyse wurde ein weiterer Glättungseffekt entdeckt, der darin besteht, dass die Oberflächen auch poliert werden. Dies geschieht wahrscheinlich dadurch, dass die kleinen, harten Silikat-Teilchen eine abrasive Wirkung haben und die Rauheitsspitzen der Oberfläche mechanisch abtragen. Dies hat eine positive Auswirkung auf den Reibungsvorgang, denn glatte Oberflächen sorgen für gleichmäßigere Lastverteilung und reduzieren somit Reibung und Verschleiß. Es ist allerdings fraglich, ob die Teilchen mit abrasiver Eigenschaft nicht mehr Material als gewollt abtragen, so-

dass der Verschleiß durch das Additiv einerseits durch die oben beschriebenen Effekte reduziert, aber andererseits durch den abrasiven Effekt erhöht wird. Dies ist durchaus möglich, denn bei den Tests konnte keine eindeutige Verschleißreduktion nachgewiesen werden, sodass der Verschleiß im Vergleich zu der ohne Additiv behandelten Probe unverändert blieb.

Sowohl die in Literatur beschriebenen Studien als auch die durchgeführten Tests zeigen, dass Schichtsilikate eine Triboschicht an den beanspruchten Oberflächen aufbauen. In der Literatur wird unabhängig von der Art des Schichtsilikats von einer Eisenoxid-Schicht berichtet, die am einfachsten an einem erhöhten Sauerstoffgehalt erkannt werden kann. Um dies zu prüfen, werden die Tiefenprofile von Sauerstoff für alle mit XPS getesteten Proben in einem Diagramm aufgetragen und verglichen (Abb. 21).

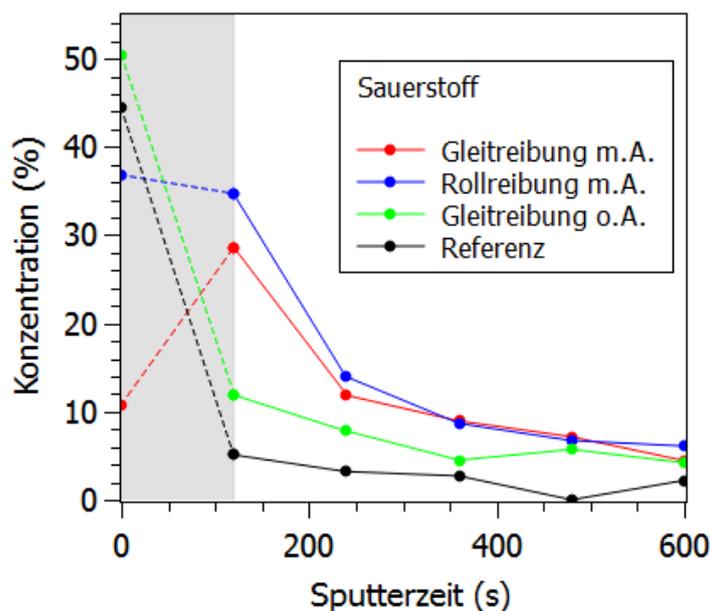


Abbildung 21: Tiefenprofile der XPS-Messungen von Sauerstoff für alle mit XPS analysierten Proben. Die Werte vor dem ersten Sputter-Schritt (grau markierter Bereich) werden nicht berücksichtigt, da es sich hier hauptsächlich um Verunreinigungen aus der Luft handelt. Nach dem ersten Sputter-Schritt (120 s) ist sofort erkennbar, dass die mit Additiv behandelten Proben einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt aufweisen.

Die Werte vor dem ersten Sputter-Schritt (grau markierter Bereich) werden nicht berücksichtigt, da es sich hier hauptsächlich um Verunreinigungen aus der Luft handelt. Nach dem ersten Sputter-Schritt (120 s) ist eindeutig zu erkennen, dass die mit Additiv behandelten Proben einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt aufweisen (Abb. 21). Die Annahme einer Eisenoxidschichtbildung wird somit bestätigt. Der Erhöhte Kohlenstoffgehalt auf den mit Additiv behandelten Proben kommt wahrscheinlich durch den im Additiv enthaltenen Graphit zustande. Aluminium und Calcium sind in den

verwendeten Schichtsilikaten enthalten und wurden vermutlich zufällig in die Oberfläche mechanisch eingearbeitet, da sie in sehr geringen Mengen und nur sporadisch vorkommen.

3.4 Fazit

Das Rewitec-Additiv reduziert Reibung, Oberflächenrauheit und die Kontaktoberflächentemperatur. Außerdem konnte bei Rollreibung eine oberflächenschonende Wirkung des Additivs beobachtet werden. Aufgrund der durchgeführten Experimente und der zur Verfügung stehenden Literatur wird nun ein tribologisches Modell zur Wirkung des Rewitec-Additivs aufgestellt. Folgende Wirkungsmechanismen konnten entdeckt bzw. verifiziert werden:

- Die Reibungsreduktion kommt hauptsächlich durch das Scheren der Schichtsilikate im Kontaktbereich, wobei die Schichtsilikate durch Adsorption die Oberflächen bedecken.
- Die Schichtsilikate üben eine polierende Wirkung aus, indem die harten Silikat-Teilchen abrasiv wirken. Dadurch werden die aus tribologischer Sicht schädlichen Rauheitsspitzen entfernt.
- Durch das Scheren freierwerdender Sauerstoff reagiert mit der Eisenoberfläche, was zur Entstehung einer passivierenden Oxidschicht führt. Diese Oxidschicht reduziert die Adhäsion und ist härter als normale Eisenoberfläche.

Außerdem konnten zusätzlich folgende neue Erkenntnisse gewonnen werden:

- Mehrere Arten von verschiedenen Schichtsilikaten können gleichzeitig erfolgreich eingesetzt werden.
- Schichtsilikate funktionieren universell in vielen gängigen Ölen, und ihre Wirkung ist weder von der chemischen Zusammensetzung des Öls noch von der Viskosität abhängig.
- Schichtsilikate funktionieren sowohl bei Gleit- als auch bei Rollreibung.
- Schichtsilikate verhalten sich ziemlich neutral beim Über- und Unterdosieren.
- Schichtsilikate reduzieren die Reibung sowohl bei hohen Temperaturen (70°C) als auch bei Raumtemperatur.
- Die Wirkungskdauer der Schichtsilikate ist begrenzt, da die Teilchen durch den Schervorgang zerstört werden.

- Durch die Zugabe eines Dispergiermittels ins Additiv kann schon bei niedrigen Konzentrationen eine signifikante Reibungsreduktion erzielt werden, da die Teilchen nicht agglomerieren und sich gleichmäßiger im Öl verteilen.

Durch die beschriebenen Untersuchungen wurde ein weiterer Schritt zum Verständnis der Funktionsweise der Schichtsilikat-basierten Teilchen-Additive unternommen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass Schichtsilikate als ein anwenderfreundliches und universelles reibungsminderndes Additiv eingesetzt werden können, wobei sie sowohl für die Umwelt als auch für die Menschen unschädlich sind. Da die Relevanz der Umweltschonung und der Energieeffizienz immer weiter ansteigt, werden vermutlich solche neuartige und effiziente Additive in Zukunft an Bedeutung gewinnen und immer mehr Beachtung in der Forschung bekommen.

4 Tribologischer Analyse von Metall-Glas Kontakten bei hohen Temperaturen

Präzisionsblankpressen ist ein Prozess, bei dem Glaslinsen durch das Pressen des Glases mit einem speziellen Metallwerkzeug bei einer hohen Temperatur hergestellt werden. Die Herstellung des dabei eingesetzten Presswerkzeugs ist sowohl zeitlich als auch finanziell sehr aufwendig, die Lebensdauer des Werkzeugs ist aber begrenzt, da beim Glaspressen die Werkzeugoberfläche mit der Zeit verschleifen wird. Aus diesem Grund ist es sinnvoll und notwendig, das beschriebene System tribologisch zu optimieren, so dass die Standzeit des Werkzeugs erhöht wird. Um die beim Präzisionsblankpressen des Glases entstehenden tribologischen Prozesse zu untersuchen, ist es notwendig, ein Testsystem zu bauen, das einerseits möglichst einfach ist, um die elementaren Reibungsmechanismen zu analysieren, aber andererseits möglichst ähnlich zu den realen Systemen ist, um die im Labor gewonnenen Erkenntnisse direkt auf die Glaslinsenproduktion übertragen zu können. In diesem Kapitel wird die Planung, die Konstruktion und die Inbetriebnahme des maßgeschneiderten Tribometers beschrieben, das ermöglicht, das Präzisionsblankpressen im Labor zu simulieren. Außerdem werden Ergebnisse der ersten tribologischen Experimente mit verschiedenen Materialien und verschiedenen Messverfahren präsentiert.

4.1 Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Dissertation wurde bereits ein ölgeschmiertes Tribometer in pin-on-disk Konfiguration vorgestellt. Da dieser Aufbau bei verschiedenen Messungen erfolgreich eingesetzt werden konnte, hat es sich angeboten, das neue Hochtemperaturtribometer grundsätzlich auf der Basis von dem bestehenden Gerät zu konstruieren. Das heißt, dass das Gehäuse ebenfalls eine Drei-Bein-Struktur haben soll, und auch eine pin-on-disk Konfiguration eingesetzt wird, in der ein Stift eine kreisförmige Bewegung auf einer Platte ausführt. Ansonsten wird in diesem Tribometer andere, spezielle Technik eingesetzt, die folgende Anforderungen erfüllt:

- Hohe Temperaturen: Während die Temperaturen eines ölgeschmierten Systems normalerweise 100°C nicht überschreiten, liegt die Temperatur eines typischen Pressvorgangs bei ca. $550\text{--}650^{\circ}\text{C}$, denn die Temperatur muss so hoch sein, dass das Glas weich und verformbar wird.
- Niedrige Geschwindigkeiten: Im Gegensatz zu vielen ölgeschmierten Systemen, in denen Relativgeschwindigkeiten im Bereich von m/s herrschen, liegt die Ge-

schwindigkeit eines Pressprozesses um mehrere Größenordnungen drunter im Bereich von mm/s.

- Schutzgasatmosphäre: Wenn bei hohen Temperaturen gearbeitet wird, muss sichergestellt werden, dass weder die Probe noch das gesamte System temperaturbedingt oxidieren. Dies kann verhindert werden, indem man das System entweder vakuumiert oder in einer Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff) betreibt.

In den nächsten Unterabschnitten wird die Technik präsentiert, die es ermöglicht, die genannten Anforderungen zu erfüllen.

4.1.1 Entwicklung und Konstruktion eines Spezialtribometers

Die größte Herausforderung bei der Konstruktion des Tribometers besteht darin, hohe Probertemperaturen zu ermöglichen, ohne dabei bestimmte finanzielle und technische Vorgaben zu überschreiten, sodass ein einfaches System aufgebaut werden musste, das möglichst den Anforderung entspricht.

Temperaturen von über 500°C können normalerweise nicht mehr mit einem Widerstandsheizter aus Stahl erreicht werden. Aus diesem Grund musste ein spezieller Hochleistungsheizter HTR1001 aus pyrolytischem Bornitrid von der Firma Tectra GmbH verwendet werden. Der eingesetzte Bornitridheizter hat eine rechteckige Form mit den Abmessungen 35 mm × 25 mm × 2 mm und besitzt eine Heizleistung von bis zu 220 W. Da dieser Heizter einen Temperaturbereich von 20°C bis 700°C abdeckt, muss beim Einbauen der Heizplatte eine mögliche thermische Ausdehnung sowohl bei dem Heizter als auch bei der Halterung berücksichtigt werden. Der Heizter darf also nicht von allen Seiten befestigt werden, weil dann eine erhöhte Bruchgefahr besteht. Nach einer umfangreichen Beratung vom Hersteller der Heizplatte Tectra GmbH wurde beschlossen, die Platte nur an zwei gegenüberliegenden Ecken mit jeweils einer Schraube zu befestigen, wobei jede Schraube gleichzeitig den elektrischen Strom für den Betrieb leitet. Dabei befindet sich die Heizplatte direkt unter der Probenhalterung mit der Glasplatte, sodass sie fast im Kontakt sind (Abb. 22). Es wird also nicht direkt die Probe geheizt, sondern die Probenhalterung, die die Wärme an die Probe weiterleitet. Von unten ist der ganze Aufbau durch Keramik thermisch isoliert, sodass die Wärmeverluste gering sind, und das ganze Gerät nicht zu heiß wird, damit es auf einem Tisch im Labor betrieben werden kann. Außerdem ist es relevant, dass die zum Gerät gehörende Elektronik die zulässige Temperaturen nicht überschreitet und somit nicht zu Fehlsteuerung führt. Um das Überhitzen zu vermeiden, wird das Gerät von außen durch einen Ventilator gekühlt.

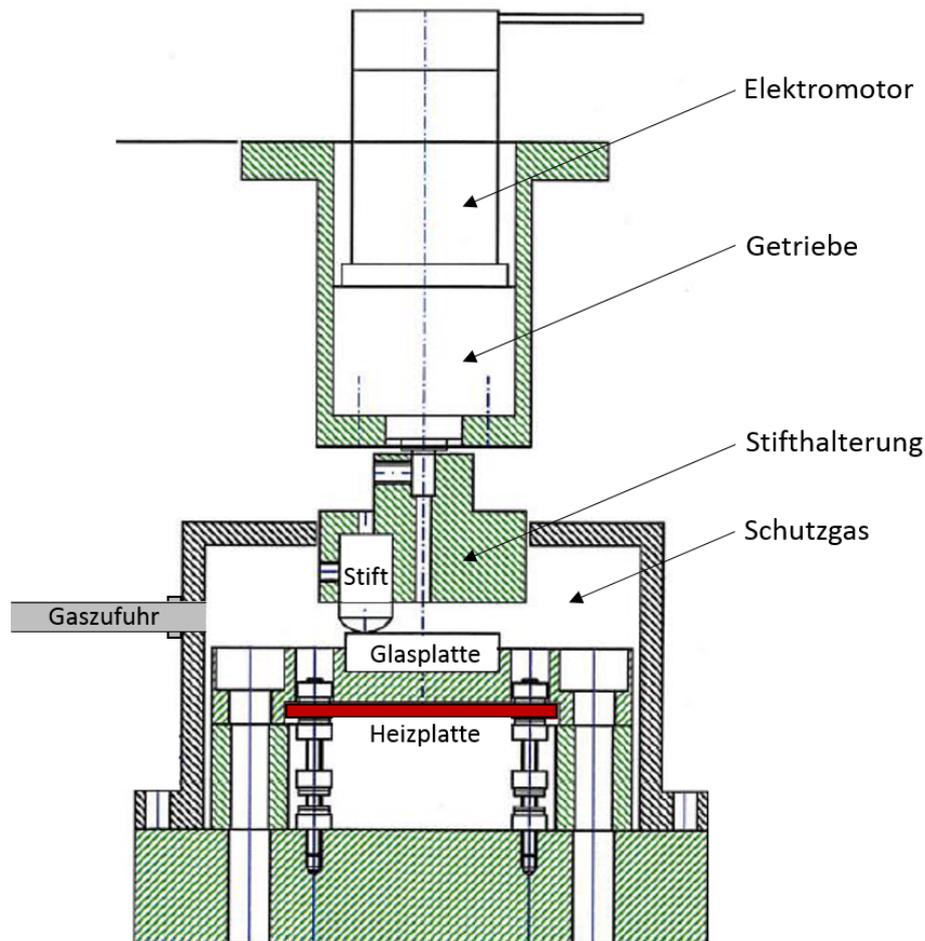


Abbildung 22: Eine Technische Zeichnung des konstruierten Hochtemperaturtribometers. Abgebildet ist nur der Bereich, in dem der eigentliche Reibungsvorgang stattfindet, und die dazugehörigen relevanten Bestandteile. Ein Metallstift wird auf einer Glasplatte auf einer Kreisbahn bewegt. Angetrieben wird der Stift von einem Elektromotor in Kombination mit einem Getriebe. Unter der Glasplatte befindet sich eine Heizplatte, die das System auf hohe Temperaturen bringt. Von unten ist der ganze Aufbau durch Keramik thermisch isoliert. Der Reibungsvorgang findet in einer Schutzgasatmosphäre statt, die durch das Spülen mit Stickstoff mit einem leichten Überdruck erzeugt wird.

Damit die Heizplatte und die Proben durch hohe Temperaturen keinen Schaden durch Oxidation nehmen, wird das Volumen, in dem der Reibungsvorgang stattfindet, mit Stickstoff gefüllt. Da eine komplette Abdichtung des Volumens aus technischen Gründen vor allem an beweglichen Stellen sehr aufwendig ist, wird das bewusst etwas undichte Volumen mit Stickstoff mit Überdruck gespült. Das Gas fließt in das System über eine Gasleitung aus einer Gashochdruckflasche, die mit einem Druckminderer und einem Gasdurchflussmessgerät ausgestattet ist. Dadurch kann zwar im System keine absolut reine Stickstoffatmosphäre gewährleistet werden, aber die gewählte Spülgeschwindigkeit von ca. 10 Litern pro Minute ist ausreichend, um die Sauerstoffmenge sehr gering zu halten. Ein erheblicher Nachteil dieser Methode besteht darin, dass der starke Stick-

stoffdurchfluss das System kühlt. Somit wird die effektive Heizleistung der Heizplatte reduziert und das Erreichen von hohen Temperaturen wird zusätzlich erschwert. Eine Vakuumierung oder Abdichtung des Systems kommt allerdings aus technischen Gründen nicht infrage, weil der Aufbau dann das vorhandene finanzielle und zeitliche Budget deutlich überschreiten wird.

Ähnlich wie auch beim ölgeschmierten Tribometer wird auf der Platte, die in dem Fall aus Glas besteht, ein Stift mit abgerundeter Oberfläche auf einer kreisförmigen Bahn bewegt. Die Bewegung wird auch hier durch einen Elektromotor erzeugt und von einem LabView-Programm gesteuert. Wie bereits oben beschrieben wurde, muss die Geschwindigkeit sehr niedrig sein und im Bereich von mm/s liegen. Da die meisten Elektromotoren auf hohe Drehzahlen ausgelegt sind, muss die Drehzahl durch ein Getriebe reduziert werden, um sinnvolle Geschwindigkeiten zu erreichen. Aus diesem Grund wird eine Kombination aus einem Elektromotor A-max19 von der Firma Maxon Motor GmbH mit einer Leistung von 1,5 W und einem Getriebe GS24 mit einem Übersetzungsverhältnis 131:1 (Untersetzung) verwendet. Die Reibungskraft wird wie auch beim ersten Tribometer über den im Motor verbrauchten elektrischen Strom gemessen. Der Motor und das Getriebe wurden so gewählt, dass der Motor einerseits ausreichend Leistung hat, um einen stabilen Lauf zu gewährleisten, aber andererseits ausreichend empfindlich gegen Belastung ist, um die Reibungsänderungen gut auflösen zu können.

Das Federsystem und die Stellschraube zur Einstellung der Kraft, mit der der Stift während des Reibungsvorgangs auf die Platte drückt, wurde von dem ölgeschmierten Tribometer übernommen, da in dem System mit ähnlichen Drücken gearbeitet wird, und eine Kraft von 5 bis 10 N den Anforderungen entspricht.

Das aus den oben beschriebenen Komponenten aufgebaute Tribometer (Abb. 23) ist von außen optisch sehr ähnlich zu dem Öltribometer, da vor allem bei dem Gehäuse und dem Federsystem identische Teile eingesetzt wurden. Wie auf dem Foto zu sehen ist, handelt es sich auch hier um ein kompaktes Gerät, das auf einem Labortisch betrieben werden kann.

4.1.2 Probekörper

Die verwendeten Stifte (Abb. 24b) aus einem temperaturbeständigen Metall wurden von Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie und der Firma Aixtooling GmbH freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Sie haben einen Durchmesser von 7 mm und

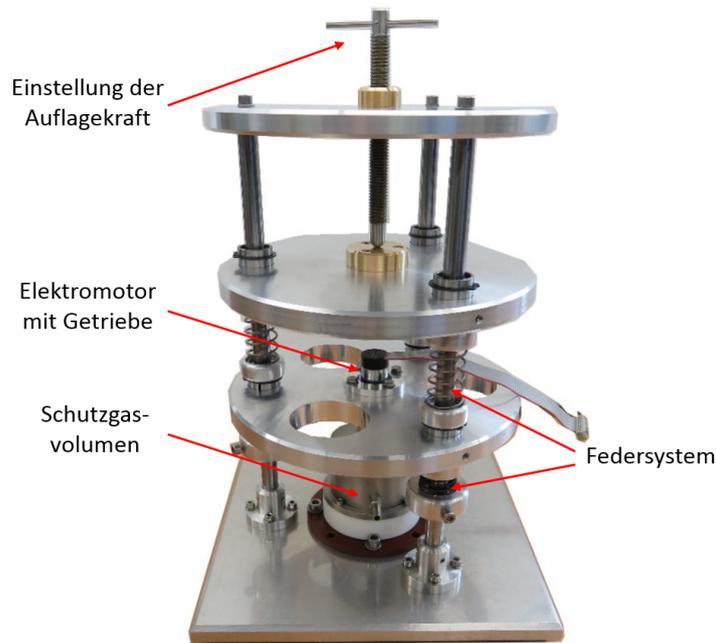


Abbildung 23: Ein Foto des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und konstruierten pin-on-disk Hochtemperaturtribometers für Analyse der Reibungsvorgänge in ungeschmierten Metall-Glas Kontakten. Die wichtigsten Bestandteile des Tribometers sind das Gasvolumen, der Elektromotor mit Getriebe und das Federsystem mit einer Stellerschraube. (Die zu dem Gerät gehörenden Netzteile für die Heizung der Proben und für den Elektromotor, das Steuergerät für den Elektromotor sowie die Gashochdruckflasche mit dem Zubehör sind auf dem Foto nicht zu sehen und sind hier für das Verständnis der Funktionsweise des Geräts nicht relevant. Die Größe des Tribometers beträgt ca. $30\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$.)

eine Länge von 14 mm. Die am Reibungsvorgang beteiligte Oberfläche ist abgerundet mit einem Krümmungsradius von 6 mm und fein poliert, sodass die Oberflächenrauheit R_a nur wenige Nanometer beträgt.

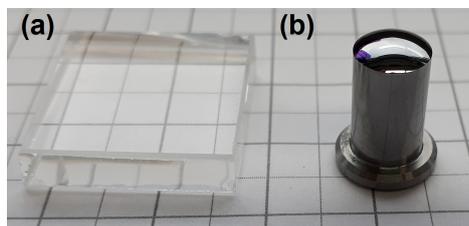


Abbildung 24: Die im Tribometer eingesetzten Proben: (a) Eine Glasplatte mit Abmessungen von $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$. (b) Ein Stift aus einem temperaturbeständigen Metall mit einem Durchmesser von 7 mm, einer Länge von 14 mm und einem Krümmungsradius von 6 mm an der abgerundeten Spitze.

Die Glasplatte (Abb. 24a) hat eine Größe von $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$. Teilweise wurden auch Glasplatten mit einer Dicke von 3 mm verwendet, was aber keinerlei Auswir-

kungen auf das Experiment hatte. Als Probematerial wurde hauptsächlich das Kalk-Natron-Glas B270 von der Firma Schott GmbH verwendet. Es ist eine sehr gängige Glassorte und wird zum Beispiel bei Herstellung von Fenstern oder Linsen verwendet. Außerdem wurden Experimente mit einer speziell für das Präzisionsglasblankpressen verwendeten Glassorte K-VC89 von der Firma Sumita GmbH durchgeführt. Um diese Experimente etwas zu verallgemeinern, wurde außerdem das Material PMMA (Polymethylmethacrylat) getestet, das ein transparenter Kunststoff ist, und oft als Acrylglas bezeichnet wird. Die für die Auswertung der Experimente relevanten Daten über die Materialien sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Material	Transformationstemperatur°C	Schmelztemperatur°C
Glas B270	533	-
Glas K VC-89	528	-
Kunststoff PMMA	105	160

Tabelle 3: Transformationstemperaturen und Schmelztemperaturen (falls vorhanden) der getesteten Probenmaterialien B270 von Schott, K-VC89 von Sumita und PMMA (Informationen aus Datenblättern von Herstellern)

4.2 Inbetriebnahme und Optimierungen des Tribometers

4.2.1 Kalibrierungen und Testmessungen

Um sinnvolle Messungen durchführen zu können, müssen zuerst die notwendigen Kalibrierungen des Geräts durchgeführt werden. Zuerst wurde das eingebaute Federsystem in Kombination mit der zugehörigen Stellschraube kalibriert. Dies wurde gemacht, indem unter dem Stift anstatt einer Glasprobe eine kleine Waage positioniert wurde. Anschließend wurde die Position der Stellschraube variiert, wodurch sich die Belastung auf die Waage durch den Stift änderte. Die Anzahl der Umdrehungen der Stellschraube und die auf der Waage angezeigte Masse wurde dokumentiert. Dabei wurde indirekt gemessen, mit welcher Kraft der Stift auf die Probe, oder in dem Fall auf die Waage, drückt. Um aus der gemessenen Masse die Kraft zu ermitteln, wurde die Formel $F = m \cdot g$ verwendet. Die Ergebnisse der Kalibrierung sind in der Abbildung 25 graphisch dargestellt.

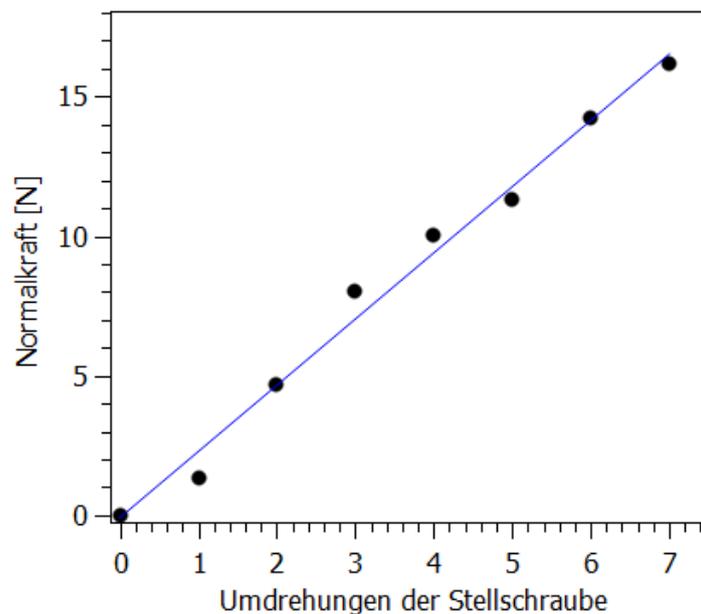


Abbildung 25: Kalibrierkurve: Graphisch dargestellter Zusammenhang zwischen der Kraft, mit der der Stift auf die Glasplatte drückt, und der Anzahl der Umdrehungen der Stellschraube. Wie man sofort erkennt, handelt es sich, wie erwartet, um einen linearen Zusammenhang mit einer geringen Streuung der Werte.

Da es sich um ein System aus Federn handelt, die sich nach dem Hook'schen Gesetz $F = D \cdot \Delta x$ verhalten, erwartet man einen linearen Zusammenhang zwischen der Komprimierung der Federn, also der Anzahl der Umdrehungen der Stellschraube, und der Normalkraft, die dadurch entsteht. Wie man in der Abbildung 25 erkennt, wird das erwartete Verhalten bestätigt, sodass die Werte vom linearen Verlauf nur durch eine geringe Streuung abweichen. Außerdem kann man der Abbildung 25 entnehmen, dass

das Federsystem so konstruiert wurde, dass in der Ausgangsposition der Stellschraube bei Null Umdrehungen die Kraft 0 N beträgt, sodass der Stift die Glasplatte lediglich berührt, ohne dabei eine Kraft auszuüben. Dies konnte dadurch erreicht werden, dass die Federn sowohl unter als auch über der tragenden Ebene eingebaut wurden, sodass sie das Gewicht des Motors, des Getriebes und anderer Teile kompensieren (s. Abb. 23).

Nachdem das System zur Einstellung der Normalkraft kalibriert wurde, muss das Reibungssignal kontrolliert werden. Obwohl der Elektromotor mit dem Getriebe bereits vom Hersteller kalibriert sind, sodass der verbrauchte elektrische Strom in das Drehmoment und somit in die Reibungskraft umgerechnet werden kann, muss überprüft werden, ob die Reibungskraft richtig gemessen wird, und die Elektronik auf die Reibungsänderungen entsprechend reagiert. Da sich die Reibungskraft nach der Formel $F_R = \mu \cdot N$ verhält, kann man die Richtigkeit des Signals für die Reibungskraft testen, indem man die Normalkraft N schrittweise variiert und die Änderung der Reibungskraft analysiert. Dieses Experiment wurde mit einem Standardstift und einer Glasplatte der Sorte B270 bei Raumtemperatur und bei einer Drehzahl von 10 min^{-1} durchgeführt.

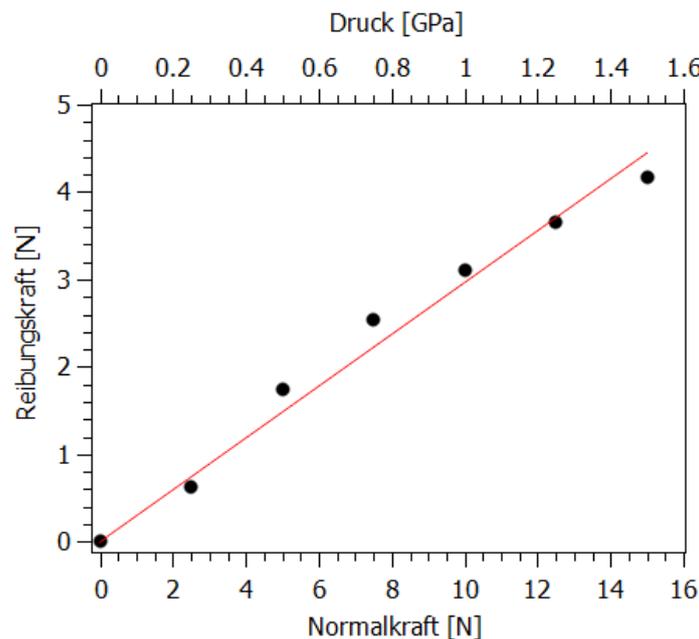


Abbildung 26: Graphische Auftragung des experimentell ermittelten Zusammenhangs zwischen der Reibungskraft und der Normalkraft bzw. dem Druck. Wie erwartet, ergeben die Messwerte einen linearen Verlauf mit geringen Abweichungen durch Streuung, die wahrscheinlich durch eine leichte Ungenauigkeit des Federsystems zustande kommen (vgl. Abb. 25).

Wie erwartet, entspricht das Verhältnis zwischen der Reibungskraft und der Normalkraft bzw. dem Druck einem linearen Zusammenhang mit nur geringen Abweichungen

durch Streuung (Abb. 26), die wahrscheinlich durch eine leichte Ungenauigkeit des Federsystems verursacht wird (vgl. Abb. 25). Dadurch wird bestätigt, dass die Motorelektronik und die Methode der Auswertung des Reibungssignals zuverlässig funktionieren. Zusätzlich muss die Steigung der gefitteten Geraden, die in dem Fall 0,3 beträgt, dem Gleitreibungskoeffizienten μ entsprechen ($F_R = \mu \cdot N$), was ein realistischer Wert ist. Zum Vergleich beträgt der Reibungskoeffizient von Glas auf Glas 0,4 [Tipler and Mosca, 2009].

Schließlich soll die Temperaturmessung überprüft werden. Aus technischen Gründen ist es nicht möglich, mit dem Thermoelement die Glasplatte direkt zu kontaktieren, denn das Glas wird während der Messung weich, zerfließt etwas möglicherweise, und kann das Thermoelement irreversibel verunreinigen. Deswegen wurde das Thermoelement an der Probenhalterung, die aus Metall besteht, befestigt. Da Metall ein sehr guter Wärmeleiter ist, sollte dies keine große Beeinflussung der Temperaturmessung verursachen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass das Glas nur gering wärmeleitend ist, was dazu führen kann, dass die Glasprobe nicht die Temperatur der Halterung erreicht. Um dies zu klären, wird folgende Testmessung durchgeführt: es wird ein zusätzliches Thermoelement direkt an der Glasprobenoberfläche angebracht, sodass es die Glasplatte von oben berührt. Anschließend wird die Temperatur des Systems schrittweise erhöht, die beiden gemessenen Temperaturen werden notiert und verglichen. In der Abbildung 27 sind die Temperaturwerte von den beiden Thermoelementen gegeneinander aufgetragen.

Wie man erkennt, gibt es einen signifikanten Unterschied zwischen den Temperaturen der Probehalterung und der Probe. Dies liegt vor allem an der geringen Leitfähigkeit des Glases in Kombination mit einer kühlenden Wirkung des Stickstoffdurchflusses, der bei hohen Temperaturen unverzichtbar ist. Es wurde ausprobiert, anstatt einer 5 mm dicken Glasplatte eine dünnere Glasplatte (3 mm) mit einer Unterlage aus Metall (2 mm) zu verwenden, aber dadurch konnte keine messbare Verbesserung erreicht werden. Da allerdings der Zusammenhang zwischen der Proben temperatur und der Halterungstemperatur nun bekannt ist, kann in Zukunft die Proben temperatur anhand der Halterungstemperatur indirekt ermittelt werden.

Falls die Temperatur des Systems während einer Messung 100°C nicht überschreitet, wird auf die Stickstoffspülung und auf die äußere Kühlung des Geräts durch Ventilator verzichtet. Aus diesem Grund entstehen in dem Fall keine signifikante Temperaturunterschiede an der Probe und an der Probehalterung. Der Temperaturbereich unter 100°C ist vor allem bei Experimenten mit PMMA relevant, da die Transformations-

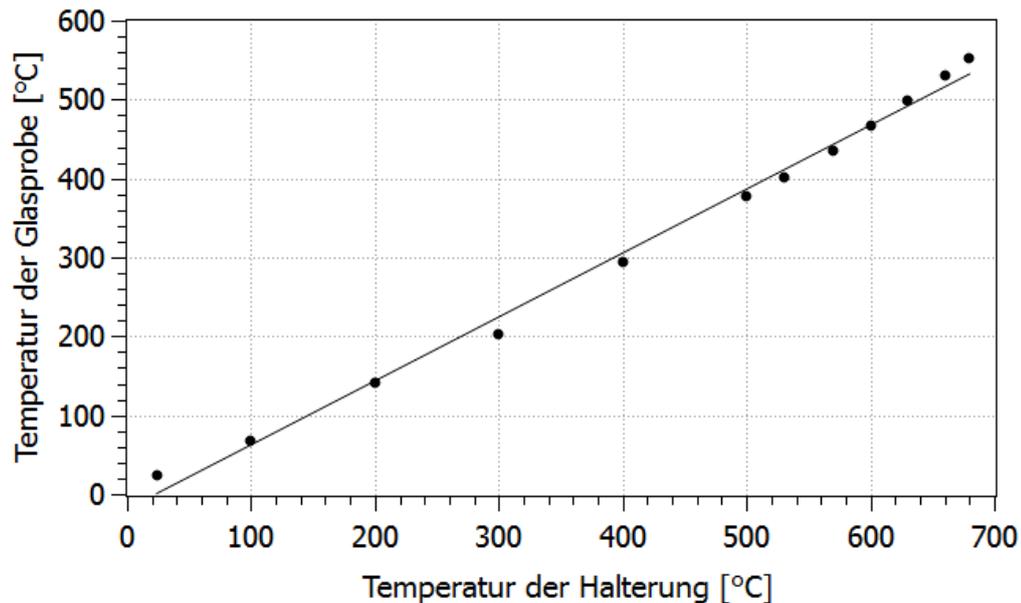


Abbildung 27: Mit zwei Thermoelementen wurde die Temperatur der Glasprobe und der Probenhalterung gleichzeitig gemessen. Dabei wurde die Temperatur des Systems schrittweise erhöht und die Werte wurden dokumentiert. Im Diagramm wurden die beiden Werte gegeneinander aufgetragen, sodass ein signifikanter Unterschied erkennbar ist, der hauptsächlich durch die geringe Leitfähigkeit des Glases in Kombination mit einer kühlender Wirkung des Stickstoffdurchflusses entsteht.

temperatur bei dem Material schon bei 105°C liegt.

4.2.2 Optimierungen

Schon bei den ersten Experimenten bei hohen Temperaturen wurde festgestellt, dass es nach dem Experiment äußerst schwierig ist, die Glasplatte aus der Halterung zu entnehmen, weil das Glas etwas zerfließt, die genaue Form der Halterung annimmt und darin stecken bleibt. In vielen Fällen konnte das Glas nur durch das Zerbrechen entfernt werden, wobei auch dann Rückstände von Glasteilen in der Halterung blieben. Um die Glasprobe aus der Halterung leichter entfernen zu können, wurden folgende Maßnahmen ergriffen: als erstes wurde eine neue, optimierte Probenhalterung konstruiert, die zwar von der Form identisch zu der alten Halterung ist, aber abnehmbare Wände besitzt (Abb. 28a,b). Dadurch, dass die Wände abgenommen werden können, hat man deutlich besseren Zugang zu der Probe, was das Entfernen deutlich benutzerfreundlicher macht. Um die trotzdem bleibenden Anhaftungen zu vermeiden, wird vor jeder Messung die Oberfläche der Probenhalterung mit Bornitrid-Spray behandelt. Der Spray wird ebenfalls für die Behandlung von den Schrauben verwendet, um das sogenannte "Festbacken" zu verhindern.

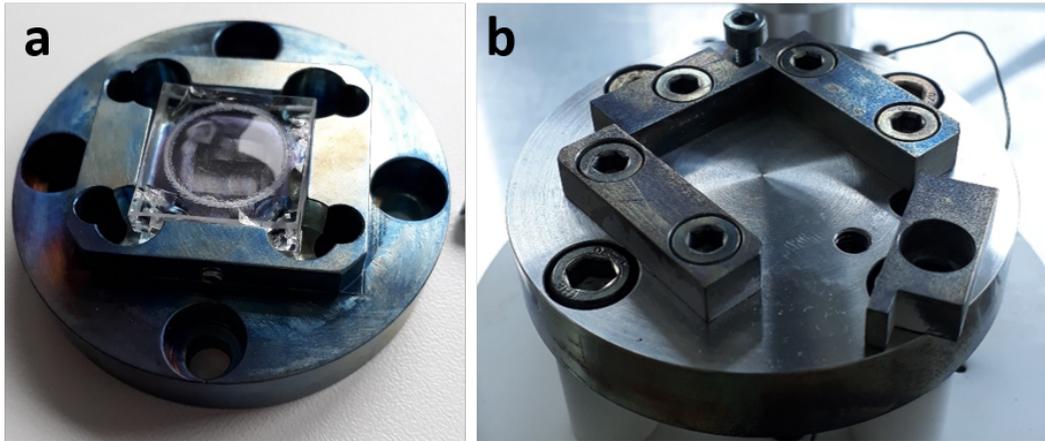


Abbildung 28: (a) Die erste Halterung, aus der die Glasproben nach der Behandlung bei hohen Temperaturen nicht entfernt werden konnten, da sie etwas zerflossen, die Form der Halterung annahmen und nur durch das Zerschlagen entfernt werden konnten; (b) die neue, modifizierte Halterung mit abnehmbaren Wänden, die einen deutlich besseren Zugang zu der Probe bietet.

4.3 Durchführung der Experimente

4.3.1 Messparameter

Bei der Wahl der Messparameter wollte man Bedingungen schaffen, die dem Prozess des Präzisionsblankpressens möglichst entsprechen. Andererseits sollten die gewählten Parameter einen stabilen Lauf des Geräts gewährleisten. Folgende Parameter entsprechen den beiden Anforderungen:

- Normalkraft: 5 N
- Drehzahl: 10 min^{-1} (Absolutgeschwindigkeit 8 mm/s)
- Temperatur: variabel von 20°C bis 550°C

Die Normalkraft wurde experimentell so gewählt, dass der Stift bei hohen Temperaturen in das weiche Glas eindringt, das Material aber nicht komplett durchdrückt, sodass während der Reibung eine leichte Verformung des Glases stattfindet. Am Anfang der Messung, wo die Kontaktfläche noch fast einem Punkt entspricht, ergibt die Normalkraft von 5 N schätzungsweise einen Druck von ca. 0,5 GPa. Wenn das Glas beim Erhitzen weich wird, und der Stift etwas ins Material eindringt, wächst die Kontaktfläche, und der Druck wird bis auf 5 MPa reduziert.

Die Drehzahl von 10 min^{-1} bedeutet, dass der Stift pro Minute 10 kreisförmige Bahnen zurücklegt, was einer Absolutgeschwindigkeit von 8 mm/s entspricht. Die Bewegung kommt dadurch zustande, dass der Motor mit einer Drehzahl von 1310 min^{-1} läuft, und das Getriebe die Drehzahl um das 131-fache reduziert.

4.3.2 Messverfahren

Vor dem Start einer Messung wird immer eine neue Glasplatte eingesetzt, die vorher mit Isopropanol gründlich gereinigt wurde. Eine mehrfache Verwendung einer Platte ist nicht möglich, da sie während des Experiments zerkratzt und bei hohen Temperaturen auch verformt wird. Der Stift kann dagegen mehrfach verwendet werden, da er erst nach einigen Experimenten signifikante Schäden aufweist. Deswegen wird jeder Stift ca. 10 bis 20 Mal eingesetzt und wird vor jeder Messung nur gereinigt.

Nachdem die Proben in die Halterungen eingesetzt worden sind, und das Gehäuse des Gasvolumens geschlossen und festgeschraubt ist, wird eine Messung gestartet. Im Laufe dieser Arbeit wurden zwei Messverfahren mit folgenden Parametern entwickelt und eingesetzt:

- **Variante 1:** Das System wird zuerst auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt und anschließend wird die Temperatur konstant gehalten. Bei dieser Temperatur werden dann der Stift und die Glasplatte in Kontakt gebracht, und der Motor wird gestartet, wobei alle Parameter wie Temperatur, Normalkraft und Drehzahl konstant bleiben. Nach einer bestimmten Zeit bzw. nach einer bestimmten Anzahl der Umdrehungen wird die Messung gestoppt. Auf diese Art und Weise lässt sich untersuchen, wie sich die Reibung bei einer bestimmten Temperatur verhält.
- **Variante 2:** Das System befindet sich noch bei Raumtemperatur. Der Stift und die Platte werden in Kontakt gebracht, und der Motor wird gestartet, wobei die Normalkraft und die Drehzahl während der Messung konstant bleiben. Anschließend wird die Temperatur des Systems während der Messung kontinuierlich mit einer Heizrate von ca. $0,25^{\circ}\text{C}/\text{s}$ erhöht, bis sie ein bestimmtes Maximum erreicht. Danach wird die Temperatur kontinuierlich reduziert, und die Messung wird gestoppt. Bei dieser Messmethode ist es möglich zu beobachten, wie sich die tribologischen Eigenschaften des Materials mit der Temperatur ändern.

Bei beiden Messmethoden wurde die Stickstoffspülung eingesetzt, sobald das System die Temperatur von 100°C überschritten hat. Nach dem Abschluss einer Messung wird gewartet, bis sich das System auf die Raumtemperatur abgekühlt hat. Die Proben werden ausgebaut und gegebenenfalls durch weitere Analysemethoden untersucht.

4.3.3 Auswertung der Daten

Während der Messung wird der zeitliche Verlauf der Reibungskraft und der Temperatur des Systems in einer Tabelle gespeichert. Je nach Messverfahren werden die Daten auf folgende Art und Weise graphisch aufgetragen:

- Im Messverfahren der **Variante 1** ist die Temperatur genauso wie die Drehzahl und Normalkraft während der Messung durchgehend konstant. Um bei diesen Bedingungen die Reibungskraft zu analysieren, wird die Reibungskraft gegen die Zeit bzw. die Zahl der Umläufe graphisch aufgetragen. Falls eine Messung einen stabilen Verlauf hat und die Reibungskraft sich nicht verändert, wird ein Mittelwert der Reibungskraft gebildet, mit dem weiter gearbeitet wird.
- Im Messverfahren der **Variante 2** ist die Temperatur variabel. Aus diesem Grund wird die Reibungskraft gegen die Temperatur des Systems aufgetragen, sodass man direkt sehen kann, wie sich die tribologischen Eigenschaften des Systems in Abhängigkeit von der Temperatur verändern. Da die Temperatur sowohl hoch- als auch runtergefahren wird, kann analysiert werden, ob es gegebenenfalls zu Hysterese-ähnlichen Erscheinungen kommt.

Die gemessene Reibungskraft entsteht bei allen Experimenten aus (i) der Reibung zwischen dem Stift und der Glasplatte und (ii) der inneren Reibung des Elektromotors und des Getriebes, wobei die zweite Komponente eine Konstante ist. Da nur die erste Komponente (i) analysiert werden soll, muss die zweite Komponente (ii) getrennt gemessen werden und anschließend von dem gesamten Reibungswert (i+ii) abgezogen werden, um den Wert von (i) zu erhalten. Der Wert (ii) wird gemessen, indem der Stift in Luft ohne Kontakt zu der Platte gedreht wird, sodass der Elektromotor nur die eigene innere Reibung überwinden muss. Die innere Reibung des Motors und des Getriebes ist konstant und es wurde experimentell nachgewiesen, dass sie auch von der Temperatur unabhängig ist.

4.3.4 Oberflächenanalyse

Eine optische Oberflächenanalyse der verwendeten Proben ist grundsätzlich schwierig. Die Oberfläche des Stifts ist stark gekrümmt und spiegelnd, sodass es schwer ist, ein scharfes, nicht überbelichtetes Bild zu erzeugen. Die Abbildung der Glasplatten ist dadurch erschwert, dass die Oberfläche durchsichtig ist, mit Ausnahme von den Bereichen, die zerkratzt sind. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurden die Proben nur fotografisch abgebildet, um grundsätzliche Effekte zu festzuhalten.

4.4 Temperaturabhängige Reibungsmessungen

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der Experimente mit verschiedenen Materialien präsentiert. Dabei wurden alle Messungen unter der Verwendung der Messmethode entweder aus der Variante 1 oder der Variante 2 verwendet.

4.4.1 Glas B270

Um zu erfahren, wie das Glas auf eine tribologische Beanspruchung bei verschiedenen Temperaturen reagiert, wurde eine Reihe von Tests nach der Variante 1 durchgeführt, bei denen sowohl die Reibung als auch die Oberflächenveränderungen analysiert wurden. Die auf diese Art und Weise behandelten Proben sind in Abbildung 29 dargestellt.

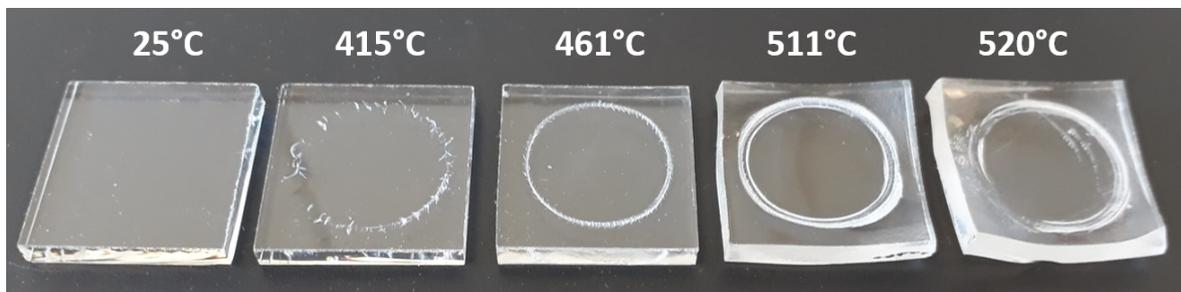


Abbildung 29: Verschleiß- bzw. Verformungsspuren der Glasoberflächen der Sorte B270 nach einer tribologischen Beanspruchung. Die Proben wurden 300 Sekunden mit einer Drehzahl von 10 min^{-1} behandelt, was insgesamt 50 Umdrehungen entspricht. Die Normalkraft betrug 5 N. Die Temperatur war während jeder Messung konstant und ist bei jeder Probe im Bild notiert. Während bei Raumtemperatur das Glas keine sichtbaren Spuren aufweist, sind bei 415°C zahlreiche Mini-Brüche entstanden. Bei 461°C wurde das Glas zerkratzt und bei noch höheren Temperaturen sind erkennbare Verformungen entstanden.

Bei Raumtemperatur ist das Glas sehr stabil und weist keine sichtbaren Verschleißspuren auf. Dies ist plausibel, denn auch aus dem Alltag kennt man, dass es außerordentlich schwer ist, ein Fensterglas mit einem stumpfen Gegenstand zu zerkratzen. Auch bei einer Temperaturerhöhung um mehrere hundert Grad bleibt das Glas ähnlich stabil. Bei einer Temperatur von 415°C entstehen immer noch keine Kratzer auf der Oberfläche, allerdings werden aufgrund der Scherspannung zahlreiche Risse im Material gebildet, die quer zu der Bewegungsrichtung verlaufen. Vermutlich entstehen die Risse bevorzugt an den Stellen, an denen mikroskopische Defekte bereits vorhanden waren. Bei einer Temperatur von 461°C sind keine Risse mehr zu sehen, allerdings führt der Reibungsvorgang bei dieser Temperatur zu einem signifikanten Verschleiß. Dies deutet darauf hin, dass das Glas sehr brüchig geworden ist, und kleine Partikel aus dem Material leicht abgelöst werden können. Bei einer Temperatur von 511°C , die schon sehr nah

an der Transformationstemperatur des Glases (533°C) liegt, ist eine Überlagerung des Verschleißes und einer geringen plastischen Verformung zu sehen. Bei einer Temperatur von 520°C wurde das Glas weich, sodass die plastische Verformung dominiert. Nachdem das temperaturabhängige Materialverhalten untersucht wurde, müssen die zugehörige Reibungswerte ebenfalls analysiert werden (Abb. 30).

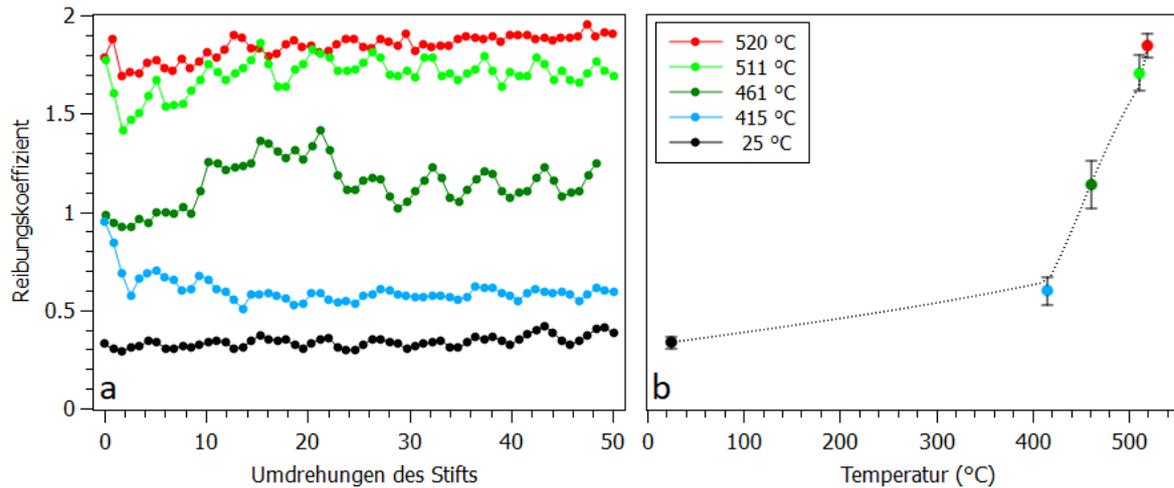


Abbildung 30: Verlauf des Reibungskoeffizienten auf Glas B270 bei verschiedenen Temperaturen (a) und die zugehörigen gemittelten Reibungswerte bei jeweiliger Temperatur (b). Ab ca. 400°C wird ein deutlicher Reibungsanstieg beobachtet. Die zugehörigen Proben wurden bereits in Abbildung 29 gezeigt.

Bei Raumtemperatur liegt der Reibungskoeffizient bei ca. $\mu = 0,3$, was mit den in Literatur zu findenden Werten vergleichbar ist. Bei einer Erhöhung der Temperatur ändert sich der Reibungskoeffizient zuerst nur geringfügig, ab ca. 400°C wird allerdings ein deutlicher Anstieg beobachtet (Abb. 30). Bei 415°C liegt der Wert etwas höher, weil eine Energiedissipation aufgrund der Rissbildung stattfindet (vgl. Abb. 29), denn Erzeugung der Risse im Material benötigt Überwindung bestimmter Bindungsenergien. Außerdem ist die mit Rissen bedeckte Oberfläche rauer und verursacht zusätzlich höhere Reibung. Auch der weitere Reibungsanstieg bei 461°C ist durch den entstehenden Verschleiß zu erklären, denn das ständige Herauslösen der Partikel aus dem Material setzt einen Energieaufwand voraus. Der zunehmende Verschleiß erhöht die Oberflächenrauheit deutlich, was ebenfalls für eine Reibungserhöhung sorgt. Bei den Temperaturen nah an der Transformationstemperatur ist die Reibung besonders hoch, weil das Glas nicht mehr in einem festen, sondern in einem gummiartigen, zähen Zustand vorliegt. Dementsprechend ändern sich auch die Reibungsmechanismen, sodass in dem Fall höchstwahrscheinlich Adhäsion und plastische Deformation als Dissipationskanäle dominieren.

Bei den oben vorgestellten Experimenten war die Temperatur während jeder Messung konstant (Variante 1). Nun wird mit dem gleichen Glas B270 eine Messung nach der Methode der Variante 2 durchgeführt, sodass während des Reibungsvorgangs die Temperatur variiert und alle relevanten Temperaturen abgefahren wurden. Da das System eine gewisse Wärmekapazität besitzt, ist die Geschwindigkeit der Temperaturänderung begrenzt, was dazu führt, dass eine Messung eine Stunde oder sogar länger dauern kann. Dies ist allerdings unerwünscht, weil die Glasprobe bei einer zu langen Beanspruchung erheblich beschädigt werden kann, wodurch die Ergebnisse beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurde das System vor dem Start der Messung schon auf eine Temperatur von ca. 300°C vorgeheizt, um die Messzeit möglichst zu verkürzen. Sowohl aus den ersten Experimenten als auch aus der Literatur war bekannt, dass das Glas erst in der Nähe der Transformationstemperatur T_g seine Eigenschaften ändert, sodass bei Temperatur unter 300°C keine signifikanten Effekte zu erwarten sind. Dies wird bei diesem Experiment ebenfalls bestätigt. Die Messung wurde also bei 300°C gestartet, anschließend wurde die Temperatur bis ca. 520°C erhöht und schließlich wurde das System fast auf Raumtemperatur gekühlt. Die Transformationstemperatur wurde bewusst nicht überschritten, da das Glas dann zu weich wird, sodass die Probe von dem Stift zu stark beschädigt werden kann, was für eine Reibungsmessung kontraproduktiv ist. Der Zusammenhang zwischen dem Reibungskoeffizienten μ und der Temperatur des Glases sind in Abbildung 31 graphisch dargestellt. Dabei wurden folgende Parameter verwendet: Drehzahl 10 min^{-1} , Geschwindigkeit 8 mm/s, Auflagekraft 5 N.

Genauso wie bei der ersten Messserie (Abb. 30) ist die Reibung zuerst ziemlich stabil und steigt sprunghaft in der Nähe der Transformationstemperatur an. Es ist also eine Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus den beiden Methoden erkennbar, sodass die während der Temperaturerhöhung erzeugten Messwerte die bereits bekannten Werte bestätigen. Die Abweichungen der Werte liegen vermutlich an üblicher Streuung und an der relativ hohen Heizrate, sodass das Glas möglicherweise mit einer kleinen Verzögerung reagiert. Bei dem Kühlvorgang verhält sich das System allerdings unerwartet. Die Reibung bleibt auf einem hohen Niveau und erreicht nicht den ursprünglichen Wert. Dies liegt vermutlich daran, dass man während des Reibungsvorgangs davor die Kontaktgeometrie enorm verändert hat. Anstatt eines Punktkontakts, wie am Anfang der Messung, ist die Kontaktfläche beim Kühlen verhältnismäßig riesig geworden (vgl. Abb. 29). Es sind also offensichtlich nicht nur die Materialeigenschaften, sondern auch die geometrischen Eigenschaften des Kontakts für den Reibungsvorgang relevant.

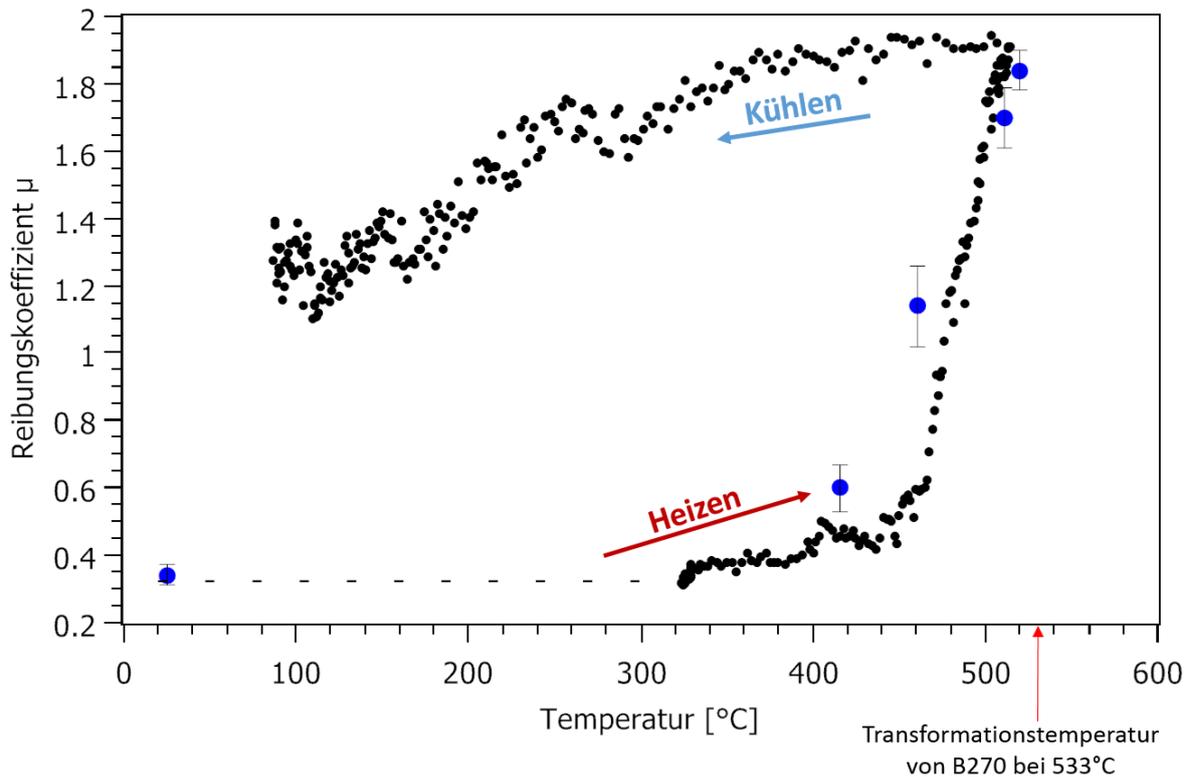


Abbildung 31: Reibungsmessung an Glas B270; Graphisch dargestellter Zusammenhang zwischen dem Reibungskoeffizienten und der Temperatur. Die blauen Punkte zeigen zum Vergleich die mit Messverfahren der Variante 1 gemessenen Reibungswerte, die bereits in Abb. 30 präsentiert wurden.

4.4.2 Glas K VC-89

Da die Messmethode der Variante 2 sich als zuverlässig erwiesen hat, wurde das Glas Sumita K VC-89 ebenfalls mit diesem Verfahren untersucht. Es wurden die gleichen Parameter wie beim Glas Schott B270 verwendet. Die Reibungswerte sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 32 graphisch dargestellt. Die Messwerte stammen aus zwei Messungen, die sich im Anschlussbereich überlappen, weil ein so großer Temperaturbereich mit einer Messung nicht erfasst werden konnte.

Bei niedrigen Temperaturen verhält sich die Reibung ähnlich wie beim Glas B270, allerdings wird ein plötzlicher Anstieg der Reibung bei ca. 270°C beobachtet. Anschließend bleibt die Reibung hoch und sinkt erst in der Nähe der Transformationstemperatur (528°C) wieder. Bei der anschließenden Abkühlung bleibt das Reibungsniveau nahezu unverändert.

Nach einer gezielter Analyse durch zusätzliche Experimente wurde festgestellt, dass das Glas dieser Sorte ab ca. 270°C sehr reaktiv wird und anfängt, sich an der Stiftoberfläche abzulagern. Dies übt einen erheblichen Einfluss auf den Reibungsprozess aus,

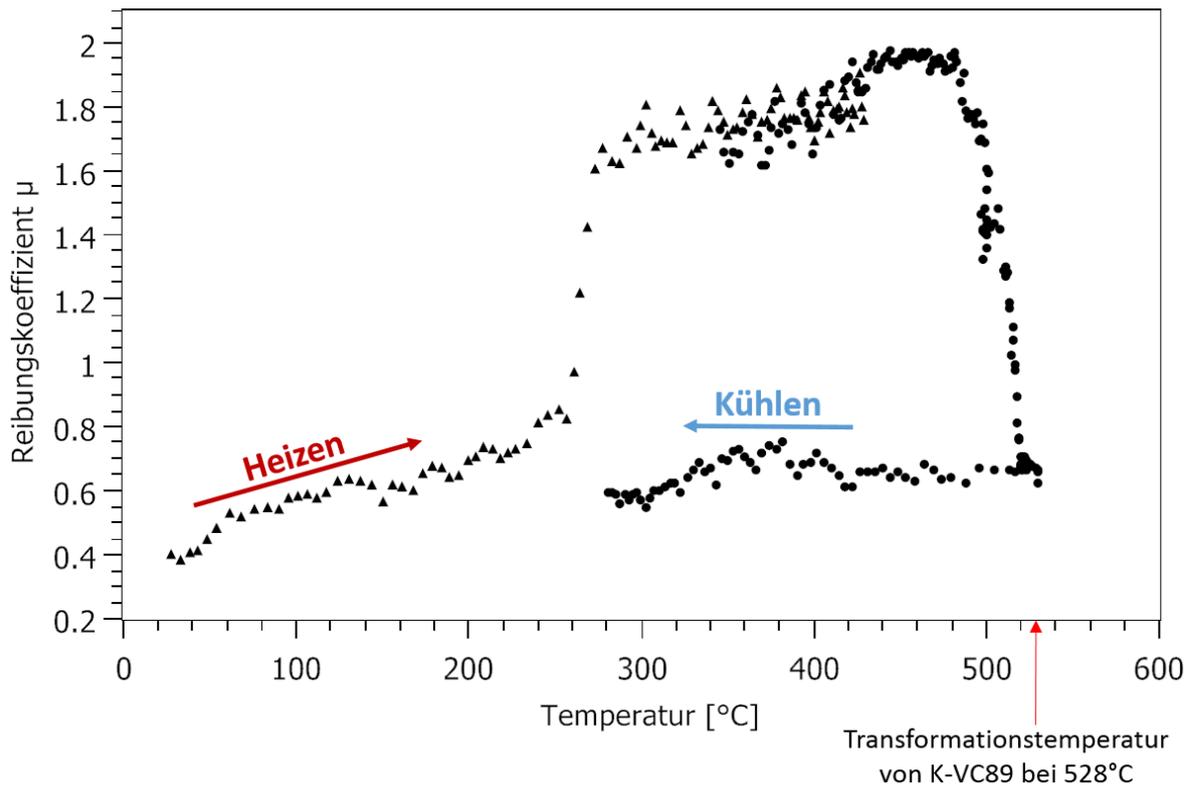


Abbildung 32: Reibungsmessung an Glas Sumita K VC-89; Graphisch dargestellter Zusammenhang zwischen dem Reibungskoeffizienten und der Temperatur. Die Daten stammen aus zwei Messungen (dreieckige und runde Punkte), die sich an der Schnittstelle überlappen. Während einer Messung konnte ein so großer Temperaturbereich nicht erfasst werden.

denn sowohl die Kontaktgeometrie als auch die Kontaktmaterialien werden dadurch verändert. Bei hohen Temperaturen ab 500°C wird das Glas etwas weicher und die Kontaktoberflächen können sich flexibel anpassen, was offensichtlich zu einer abrupten Reibungsreduktion führt. Bei einer Abkühlung bleiben die Oberflächen in dem angepassten Zustand und die Reibung bleibt niedrig.

Die Ergebnisse mit B270 und K VC-89 scheinen sehr unterschiedlich zu sein, sind allerdings gut reproduzierbar, sodass die Richtigkeit der Messungen gewährleistet ist. Der Grund für die Unterschiede besteht in grundsätzlich unterschiedlichen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Gläser. Da es sich um kommerzielle Produkte handelt, hat man keinen Zugang zu den genauen Informationen über die Materialeigenschaften, denn die Hersteller beschränken sich bei der Produktbeschreibung auf die optischen Eigenschaften, die zwar normalerweise bei Glasverwendung am wichtigsten sind, erweisen sich aber bei Reibungsanalyse als nutzlos. Da die tribologischen und die in dem Zusammenhang stehenden Eigenschaften des Glases noch überhaupt nicht erforscht sind, sind auch in Literatur zusätzliche Informationen vor allem über das

exotische Glas K VC-89 nicht zu finden, sodass nur eine spekulative Interpretation der Ergebnisse möglich ist.

Der entscheidende Unterschied in Eigenschaften der beiden Gläser besteht darin, dass K VC-89 im Gegensatz zu B270 sehr reaktiv ist, und sich während des Reibungsvorgangs bei Temperaturen über 270°C an der Stiftoberfläche ablagert. Dies deutet auf eine thermisch aktivierte Reaktion hin, bei der eine Bindungsenergie im Material überwunden werden muss.

4.4.3 PMMA

Das Material PMMA (Polymethylmethacrylat), das umgangssprachlich auch Acrylglas genannt wird, ist selbstverständlich kein Glas, sondern ein Polymer. Man hat sich im Rahmen dieser Arbeit für die tribologische Analyse dieses Materials entschieden, da es gut als Vergleichsmaterial zu den bereits analysierten Gläsern dienen kann. Das Ergebnis der Reibungsmessung an PMMA mit der Methode aus Variante 2 ist in Abbildung 33 dargestellt. Es wurden die gleichen Parameter wie bei den Gläsern verwendet.

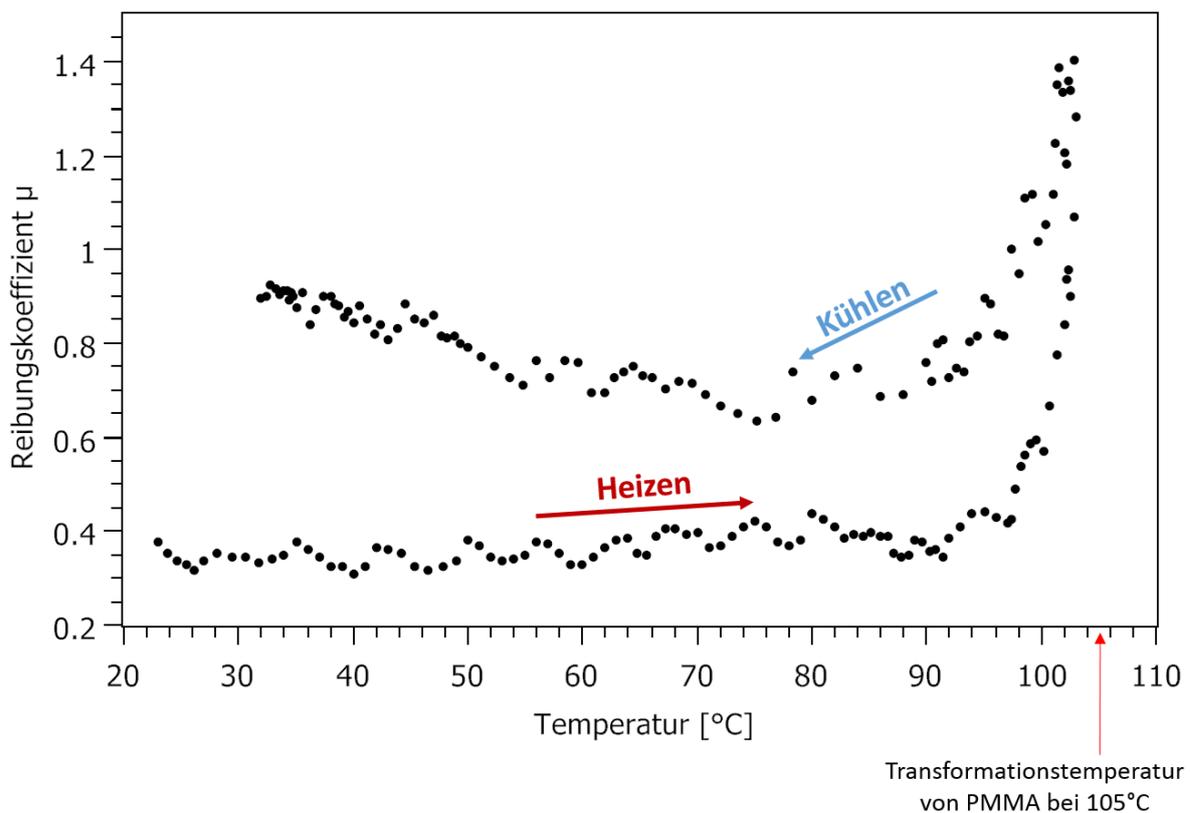


Abbildung 33: Reibungsmessung an Kunststoff PMMA; Graphisch dargestellter Zusammenhang zwischen dem Reibungskoeffizienten und der Temperatur.

Beim Heizvorgang ist der Reibungskoeffizient bis ca. 95°C annähernd konstant, sodass in dem Bereich keine durch molekulare Relaxation bedingte Effekte erkennbar sind. In der Nähe der Transformationstemperatur (105°C) fängt die Reibung an zu steigen, sodass ein deutlicher Peak entsteht. Bei der anschließenden Abkühlung fällt die Reibung wieder schnell ab, allerdings auf ein höheres Niveau im Vergleich zu dem ursprünglichen Wert, was vermutlich an der veränderten Kontaktgeometrie liegt. Für den hohen Peak an der Transformationstemperatur sorgten Adhäsion, plastische Deformation und viskose Reibung im weichen Material, aber auch möglicherweise die α -Relaxation der PMMA-Moleküle, die bei der Transformationstemperatur stattfindet.

Die exemplarische Messung mit PMMA hat gezeigt, dass das konstruierte Tribometer und die entwickelte Methode prinzipiell auch für Tests mit Polymeren geeignet sind.

4.5 Diskussion und Fazit

In dieser Arbeit wurde ein neuartiges Tribometer für die tribologische Analyse von Metall-Glas Kontakten bei hohen Temperaturen entwickelt, konstruiert und in Betrieb genommen. Anschließend wurden zwei komplementäre Messverfahren entwickelt, mit denen die Glassorten Schott B270 und Sumita K VC-89 und der Kunststoff PMMA untersucht wurden.

Die grundlegenden Veränderungen der Materialeigenschaften des Glases in der Nähe der Transformationstemperatur wurden zwar durch Analyse der Reibungsvorgänge erstmalig in dieser Arbeit gemessen, allerdings wurden die Glaseigenschaften bereits mit anderen Methoden untersucht und vergleichbare Effekte, die mit Reibungsexperimenten korrelieren, wurden beobachtet. Zum Beispiel zeigt eine temperaturabhängige Messung des Elastizitätsmoduls des Glases ein ähnliches Verhalten [Buciumeanu et al., 2017]. Am Anfang bleibt der Elastizitätsmodul für mehrere hundert Grad nahezu konstant, anschließend findet eine sprunghafte Reduktion des Werts in der Nähe der Transformationstemperatur statt, was mit den durchgeführten Reibungs- und Verschleißmessungen im Einklang ist. Auch die Kratztests [Li et al., 1998] und Eindruckversuche [Hagan, 1980, Kurkjian et al., 1995] weisen Parallelen, vor allem bei der Temperaturabhängigkeit der Bruchbildung, auf.

Die temperaturabhängige Reibungsmessung an dem bekannten Material PMMA hat gezeigt, dass sich die Reibung zwischen der Raumtemperatur und ca. 90°C nicht verändert, und bis auf geringes Rauschen konstant bleibt. Ab 95°C fängt die Reibung an zu steigen, sodass zwischen 100 und 105°C ein hoher Peak entsteht. Dieses tribologische Verhalten entspricht den Erwartungen, denn im Bereich der Transformationstemperatur bei 105°C wird das Material weich, sodass elastische und plastische Verformung und ggf. Adhäsion verstärkt auftreten. Dazu kommt möglicherweise die aus nano- und mikroskopischen Reibungsmessungen bekannte α -Relaxation bei ca. 105°C, die ebenfalls Energie dissipiert und dadurch Reibung erhöht [Jansen et al., 2014]. Unter Berücksichtigung der starken Deformation sind allerdings die Relaxationseffekte vermutlich vergleichsweise sehr gering und die Energiedissipation wird durch plastische Verformung dominiert. Über 105°C ist keine sinnvolle Reibungsmessung möglich, da das Material zu weich wird, und bei Belastung sofort nachgibt. Bei anschließender Kühlung der Probe sinkt die Reibung wieder, weil die plastische und elastische Deformation und Adhäsion bei dem wieder verfestigten PMMA deutlich reduziert werden. Trotzdem bleibt die Reibung auf einem im Vergleich zum ursprünglichen Wert höheren Niveau. Dies ist plausibel, denn die Kontaktgeometrie hat sich signifikant verändert, sodass aus einem nahezu Punktkontakt durch plastische Verformung eine große Kon-

taktfläche mit einer Breite von ca. 2 mm entstanden ist, und der Stift sich in einer breiten Rille bewegt.

Generell sind Gläser auch wie PMMA amorphe Materialien, die bei ihrer jeweiligen Transformationstemperatur weich werden, allerdings haben sie besondere Eigenschaften, die sich auch aus tribologischer Sicht bemerkbar machen. Bei den tribologischen Untersuchungen bei konstanter Temperatur wurde festgestellt, dass das Glas B270 bei Raumtemperatur sehr stabil gegen tribologische Beanspruchung ist, und keine sichtbaren Kratzspuren aufweist (Abb. 34, Bereich 1). Wie ein Kratztest aus der Literatur zeigt, sind sehr hohe Drücke notwendig, um im Glas mit einer scharfen Spitze eine Spur zu hinterlassen [Li et al., 1998]. Es ist also verständlich, dass ein stumpfer, abgerundeter Stift die Oberfläche nicht beschädigt. Bei höheren Temperaturen (415°C) wurde dagegen eine Bildung von zahlreichen Brüchen im Glas aufgrund der Scherspannung beobachtet (Abb. 34, Bereich 2). Die Tatsache, dass bei Raumtemperatur keine Brüche entstehen, ist dadurch erklärbar, dass die spezifische Bruchenergie temperaturabhängig ist [Wiederhorn, 1969]. Dabei sinkt sie mit steigender Temperatur, sodass für die Bruchbildung bei hohen Temperaturen schon geringere Scherspannungen ausreichen. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung (461°C) werden so viele kleine Brüche gebildet, dass sie eine durchgehende Spur bilden, wodurch die Oberfläche verschleißt und rau wird. Die Temperaturabhängigkeit der Bildung der Brüche im Glas ist auch aus den Experimenten mit der Indentation-Methode, bei der eine scharfe, harte Spitze ins Material gepresst wird, bekannt [Kurkjian et al., 1995]. Bei noch höheren Temperaturen ab ca. 500°C wird der Bereich erreicht, in dem die Viskosität des Glases besonders stark sinkt [Martendal and de Oliveira, 2017, Scholze, 1988]. Aus diesem Grund entsteht nach einer weiteren Temperaturerhöhung (511°C) eine plastische Deformation (Abb. 34, Bereich 3) anstatt der Bruchbildung, wobei das Glas mit steigender Temperatur immer mehr verformt wird.

Auch die Reibung ändert sich enorm mit der Temperatur. Während der Reibungskoeffizient bei der Raumtemperatur bei typischen Werten zwischen 0,3 und 0,4 liegt (Abb. 34, Bereich 1), wird der Wert in der Nähe der Transformationstemperatur vervielfacht. Der anfänglich leichte Reibungsanstieg bei 415°C kann der Bruchbildung zugeschrieben werden, denn die Entstehung der Risse stellt einen zusätzlichen Energiedissipationskanal dar (Abb. 34, Bereich 2). Da die Bruchbildung, wie oben beschrieben, thermisch aktiviert ist, wird dieser Effekt bei 461°C noch ausgeprägter, da nun eine weitaus höhere Zahl an Rissen ausgebildet werden kann. Durch die Brüche in der Oberfläche wird die Oberfläche rau, was zur erhöhten Reibung ebenfalls beiträgt. Der Reibungskoeffizient steigt nach 500°C besonders stark an, da das Glas in dem Bereich seine Eigenschaften

komplett ändert, und sich elastisch und plastisch verformen lässt (Abb. 34, Bereich 3). Dabei tragen sowohl die elastische und plastische Deformation als auch die Adhäsion zur Energiedissipation bei.

Aus den oben beschriebenen Beobachtungen folgt, dass die Höhe des Reibungskoeffizienten mit dem Ausmaß der Oberflächenveränderung bzw. der Oberflächenbeschädigung korreliert. Während im Bereich der Gleitreibung der Reibungskoeffizient relativ niedrig ist (Abb. 34, Bereich 1), wird bei Bruch- und Kratzerbildung die Reibung etwas höher (Abb. 34, Bereich 2) und erreicht schließlich bei starker plastischen Deformation den Maximalwert (Abb. 34, Bereich 3). Diese Beobachtung wird mit dem Messverfahren bei variabler Temperatur, das eine kontinuierliche Kurve liefert (wie in Abb. 34), noch deutlicher.

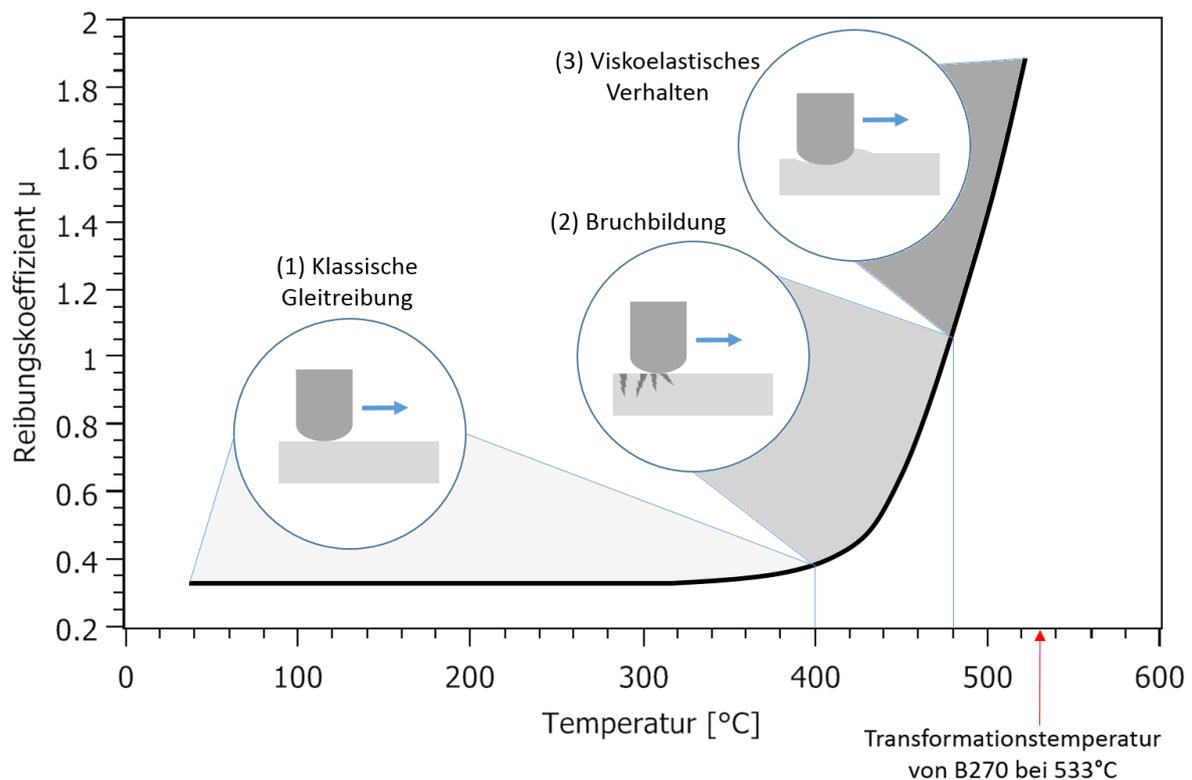


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Reibungsverlaufs auf Glas Schott B270 bei einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung. Die für den Reibungswert entscheidenden Effekte sind in jeweiligen Temperaturbereichen symbolisch gekennzeichnet.

Bei der Messung mit variabler Temperatur auf Glas B270 wurden die Werte für Reibung aus dem Messverfahren mit konstanter Temperatur prinzipiell reproduziert, allerdings beginnt der Anstieg der Reibung erst bei etwas höheren Temperaturen. Der Grund für diese Verschiebung ist die hohe Heizrate bei dieser Messmethode ($0,25^{\circ}\text{C}/\text{s}$), während

bei der Messmethode bei konstanter Temperatur die Probe vorgeheizt wird, denn es ist bekannt, dass die Höhe der Heizrate die Glasübergangstemperatur beeinflusst, sodass höhere Heizrate höhere Transformationstemperaturen ergeben [McGraw, 1952]. Es ist also denkbar, dass durch die Heizrate von $0,25^{\circ}\text{C}/\text{s}$ eine leichte Verschiebung der Transformationstemperatur entsteht, und das System um ca. $10 - 20^{\circ}\text{C}$ verzögert reagiert. Überraschend ist dagegen, dass die Reibung bei der anschließenden Kühlung nicht reduziert wird, sondern auf dem hohen Niveau bleibt, denn unter 400°C ist das Glas fest und Effekte wie elastische und plastische Deformation oder Adhäsion sollen deutlich abnehmen. Der einzige plausible Grund für den hohen Reibungswert ist also die veränderte Kontaktgeometrie, die bereits erwähnt wurde, obwohl es kaum nachvollziehbar ist, warum die Kontaktform einen so enormen Einfluss auf die Reibung hat, sodass die Reibungswerte beim Kühlvorgang nicht komplett erklärt werden können. Dieses Verhalten muss in Folgeuntersuchungen genauer analysiert werden. Ein möglicher Ansatz ist eine systematische Variation der Umkehrtemperatur, ab der die Probe wieder gekühlt wird, sodass dadurch auch die Kontaktgeometrie variiert wird.

Das Experiment mit der Glassorte Sumita K VC-89 ist ein Sonderfall, weil das Glas ab 270°C sehr reaktiv ist, und sich an der Stiftoberfläche ablagert, sodass anstatt eines Metall-Glas-Kontakts ein undefinierter Glas-Glas-Kontakt entsteht. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse mit dem Sumita-Glas mit den anderen Ergebnissen aus dieser Arbeit nicht direkt vergleichbar. In einem weiteren Schritt wäre es interessant zu sehen, ob sich mit Sumita das prinzipielle Verhalten von B270 reproduzieren lässt, falls man die Glasanhaftungen an dem Pin durch Verwendung anderer Pinmaterialien oder spezieller Beschichtungen verhindert.

Durch die Experimente wurden neue Informationen über das tribologische Verhalten der Gläser bei verschiedenen Temperaturen gewonnen, die gezeigt haben, dass sowohl die Kontaktgeometrie als auch die Viskosität bzw. der Zustand des Glases einen signifikanten Einfluss auf die Reibung haben. Im Fall des Sumita K VC-89 Glases haben die Glasablagerungen an der Stiftoberfläche den Reibungsvorgang enorm beeinflusst.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mikroskopische Prozesse, die der Reibung in makroskopischen Tribosystemen zugrunde liegen, untersucht. Im ersten Teil dieser Studie wurden die tribologischen Eigenschaften eines relativ neuen Schichtsilikat-basierten Mikroteilchen-Öladditivs von der Firma Rewitec GmbH analysiert. Unter Verwendung eines pin-on-disk Öltribometers, XPS und eines Lasermikroskops wurde festgestellt, dass das Additiv eine reibungsmindernde Wirkung in vielen gängigen Ölen aufweist, und Rauheit und Temperatur der Kontaktoberflächen reduziert. Außerdem konnte indirekt gezeigt werden, dass der Reibungsreduktion das Scheren der Schichtsilikat-Plättchen zugrunde liegt, wobei die Teilchen an den Oberflächen adsorbieren und im tribologischen Kontakt geschert werden. Zudem wird die beanspruchte Eisenoberfläche durch den beim Scheren frei werdenden Sauerstoff zusätzlich passiviert, sodass Adhäsion vermieden wird und die Oberfläche härter wird. Die kleinen und harten Schichtsilikat-Teilchen üben dabei auch eine polierende Wirkung aus. Schließlich wurden zusätzlich zahlreiche Informationen über Wechselwirkungen mit anderen Additiven, den Einfluss des Additivzugabezeitpunkts, optimale Dosierung, Temperaturabhängigkeit der Wirkung und Wirkungsdauer gewonnen.

Im zweiten Teil wurde ein erster Schritt bei der Analyse der tribologischen Eigenschaften des Glases bei hohen Temperaturen unternommen, denn nach dem aktuellen Kenntnisstand ist dieser Bereich der Tribologie noch unerforscht, sodass keine Studien dazu in Literatur zu finden sind. Für diese Fragestellung wurde ein spezielles Hochtemperatur-Tribometer entwickelt, konstruiert und in Betrieb genommen. Anschließend wurden mehrere zuverlässige Verfahren zur tribologischen Analyse des Glases ausgearbeitet, die erfolgreich auf die Glassorten Schott B270 und Sumita K VC-89 angewendet wurden. Zum Vergleich wurde mit den selben Methoden das Acrylglas (PMMA) getestet. Die durchgeführten Experimente liefern neue Information über die Reibung in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei je nach Temperaturbereich entweder die Materialeigenschaften oder die durch Verformung veränderten geometrischen Eigenschaften des Kontakts den Reibungsprozess bestimmen. Die Glassorte K VC-89, die bei hohen Temperaturen ziemlich reaktiv ist, hat gezeigt, dass die am Gegenkörper entstehenden Glasablagerungen den Reibungsvorgang enorm beeinflussen. Die gewonnenen Erkenntnisse sind sowohl aus wissenschaftlicher Sicht interessant, da sie noch unerforschte Effekte der Tribologie beschreiben, können aber auch für industrielle Glaslinsenhersteller von großer Relevanz sein, da in dieser Arbeit bewusst zwei oft für das Präzisionsblankpressen verwendete Glassorten untersucht wurden.

6 Anhang

Publikationen

(1) Publikation auf der Basis der Ergebnisse aus Kapitel 3:

Titel: *Tribological Properties of a Phyllosilicate Based Microparticle Oil Additive*

Autoren: P. Chizhik, D. Dietzel, S. Bill, A. Schirmeisen

Status: akzeptiert für Veröffentlichung bei *WEAR* (2019)

(2) Publikation auf der Basis der Ergebnisse aus Kapitel 4:

Titel: *Design and Construction of a Novel Low-Cost High Temperature Tribometer*

Autoren: P. Chizhik, D. Dietzel, A. Schirmeisen

Status: Einreichung folgt in Kürze.

Literatur

- [Ahmer et al., 2016] Ahmer, S. M. H., Jan, L. S., Siddig, M. A., and Abdullah, S. F. (2016). Experimental results of the tribology of aluminum measured with a pin-on-disk tribometer: Testing configuration and additive effects. *Friction*, 4(2):124–134.
- [Aldana et al., 2014] Aldana, P. U., Vacher, B., Le Mogne, T., Belin, M., Thiebaut, B., and Dassenoy, F. (2014). Action Mechanism of WS₂ Nanoparticles with ZDDP Additive in Boundary Lubrication Regime. *Tribology Letters*, 56(2):249–258.
- [Bancroft et al., 1997] Bancroft, G. M., Kasrai, M., Fuller, M., Yin, Z., Fyfe, K., and Tan, K. H. (1997). Mechanisms of tribochemical film formation: stability of tribo- and thermally-generated ZDDP films. *Tribology Letters*, 3(1):47–51.
- [Bill, 2014] Bill, S. (2014). Patent us 20140179569. *Google Patents*.
- [Bucholz et al., 2012] Bucholz, E. W., Zhao, X., Sinnott, S. B., and Perry, S. S. (2012). Friction and Wear of Pyrophyllite on the Atomic Scale. *Tribology Letters*, 46(2):159–165.
- [Buciumeanu et al., 2017] Buciumeanu, M., Queiroz, J., Martinelli, A., Silva, F., and Henriques, B. (2017). The effect of surface treatment on the friction and wear behavior of dental y-TZP ceramic against human enamel. *Tribology International*, 116:192–198.
- [Chizhik, 2014] Chizhik, P. (2014). Tribologische untersuchungen an mechanisch beanspruchten metalloberflächen. Bachelorthesis, 2014, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- [Chizhik, 2016] Chizhik, P. (2016). Einfluss von nanopartikel-basierten Öladitiven auf die entstehung tribologischer metallkontakte. Masterthesis, 2016, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- [Czichos, 2015] Czichos, H. (2015). *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. Springer Vieweg.
- [Dai and Liu, 2012] Dai, D. and Liu, J. (2012). Tackling global electricity shortage through human power: Technical opportunities from direct or indirect utilizations of the pervasive and green human energy. *Frontiers in Energy*, 6(3):210–226.
- [Dai et al., 2016] Dai, W., Kheireddin, B., Gao, H., and Liang, H. (2016). Roles of nanoparticles in oil lubrication. *Tribology International*, 102:88–98.
- [De Barros Bouchet et al., 2017] De Barros Bouchet, M. I., Martin, J. M., Avila, J., Kano, M., Yoshida, K., Tsuruda, T., Bai, S., Higuchi, Y., Ozawa, N., Kubo, M., and

- Asensio, M. C. (2017). Diamond-like carbon coating under oleic acid lubrication: Evidence for graphene oxide formation in superlow friction. *Scientific Reports*, 7(1).
- [Demtröder, 2008] Demtröder, W. (2008). *Experimentalphysik 1*. Springer Verlag.
- [Dowson, 1979] Dowson, D. (1979). *History of Tribology*. Elsevier.
- [Du et al., 2016] Du, P., Chen, G., Song, S., Chen, H., Li, J., and Shao, Y. (2016). Tribological Properties of Muscovite, CeO₂ and Their Composite Particles as Lubricant Additives. *Tribology Letters*, 62(2).
- [Du et al., 2017] Du, P., Chen, G., Song, S., Zhu, D., Wu, J., Chen, P., and Chen, H. (2017). Preparation and tribological properties of Cu-doped muscovite composite particles as lubricant additive. *Chemical Research in Chinese Universities*, 33(3):430–435.
- [Edenhofer et al., 2014] Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Farahani, E., Kadner, S., Seyboth, K., Adler, A., Baum, I., Brunner, S., Eickemeier, P., Kriemann, B., Savolainen, J., Schlömer, S., von Stechow, C., Zwickel, T., and Minx, J. (2014). Climate change 2014: Mitigation of climate change. contribution of working group iii to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC.
- [Evstigneev et al., 2008] Evstigneev, M., Schirmeisen, A., Jansen, L., Fuchs, H., and Reimann, P. (2008). Contact ageing in atomic friction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(35):354001.
- [Gordon, 1979] Gordon, P. (1979). The temper colors on steel. *Journal of Heat Treating*, 1(1):93.
- [Gosvami et al., 2015] Gosvami, N. N., Bares, J. A., Mangolini, F., Konicek, A. R., Yablon, D. G., and Carpick, R. W. (2015). Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts. *Science*, 348(6230):102–106.
- [Gulzar et al., 2016] Gulzar, M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Varman, M., Zulkifli, N. W. M., Mufti, R. A., and Zahid, R. (2016). Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(8).
- [Hagan, 1980] Hagan, J. T. (1980). Shear deformation under pyramidal indentations in soda-lime glass. *Journal of Materials Science*, 15(6):1417–1424.
- [Hasler et al., 2016] Hasler, M., Schindelwig, K., Mayr, B., Knoflach, C., Rohm, S., van Putten, J., and Nachbauer, W. (2016). A Novel Ski-Snow Tribometer and its Precision. *Tribology Letters*, 63(3).

- [Holmberg et al., 2012] Holmberg, K., Andersson, P., and Erdemir, A. (2012). Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribology International*, 47:221–234.
- [Holmberg et al., 2014] Holmberg, K., Andersson, P., Nylund, N.-O., Mäkelä, K., and Erdemir, A. (2014). Global energy consumption due to friction in trucks and buses. *Tribology International*, 78:94–114.
- [Holmberg et al., 2017] Holmberg, K., Kivikytö-Reponen, P., Härkisaari, P., Valtonen, K., and Erdemir, A. (2017). Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry. *Tribology International*, 115:116–139.
- [Holmberg et al., 2013] Holmberg, K., Siilasto, R., Laitinen, T., Andersson, P., and Jäsberg, A. (2013). Global energy consumption due to friction in paper machines. *Tribology International*, 62:58–77.
- [Huang et al., 2017] Huang, G., Yu, Q., Ma, Z., Cai, M., Zhou, F., and Liu, W. (2017). Fluorinated Candle Soot as the Lubricant Additive of Perfluoropolyether. *Tribology Letters*, 65(1).
- [Huang et al., 2006] Huang, H., Tu, J., Gan, L., and Li, C. (2006). An investigation on tribological properties of graphite nanosheets as oil additive. *Wear*, 261(2):140–144.
- [Jansen et al., 2014] Jansen, L., Lantz, M. A., Knoll, A. W., Schirmeisen, A., and Gotsmann, B. (2014). Frictional Dissipation in a Polymer Bilayer System. *Langmuir*, 30(6):1557–1565.
- [Jansen et al., 2009] Jansen, L., Schirmeisen, A., Hedrick, J. L., Lantz, M. A., Knoll, A., Cannara, R., and Gotsmann, B. (2009). Nanoscale Frictional Dissipation into Shear-Stressed Polymer Relaxations. *Physical Review Letters*, 102(23).
- [Kampa and Castanas, 2008] Kampa, M. and Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151(2):362–367.
- [Kawai et al., 2016] Kawai, S., Benassi, A., Gnecco, E., Sode, H., Pawlak, R., Feng, X., Mullen, K., Passerone, D., Pignedoli, C. A., Ruffieux, P., Fasel, R., and Meyer, E. (2016). Superlubricity of graphene nanoribbons on gold surfaces. *Science*, 351(6276):957–961.
- [Klapetek et al., 2018] Klapetek, P., Necas, D., and Anderson, C. (2018). Gwyddion user guide: Chapter 4. data processing and analysis.

- [Kruhöffer and Loos, 2017] Kruhöffer, W. and Loos, J. (2017). Wec formation in rolling bearings under mixed friction: Influences and “friction energy accumulation” as indicator. *Tribology Transactions*, 60(3):516–529.
- [Ku et al., 2010] Ku, I., Reddyhoff, T., Choo, J., Holmes, A., and Spikes, H. (2010). A novel tribometer for the measurement of friction in MEMS. *Tribology International*, 43(5-6):1087–1090.
- [Kurkjian et al., 1995] Kurkjian, C. R., Kammlott, G. W., and Chaudhri, M. M. (1995). Indentation Behavior of Soda-Lime Silica Glass, Fused Silica, and Single-Crystal Quartz at Liquid Nitrogen Temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(3):737–744.
- [Lee et al., 2007] Lee, J., Cho, S., Hwang, Y., Lee, C., and Kim, S. H. (2007). Enhancement of Lubrication Properties of Nano-oil by Controlling the Amount of Fullerene Nanoparticle Additives. *Tribology Letters*, 28(2):203–208.
- [Lee et al., 2009] Lee, K., Hwang, Y., Cheong, S., Choi, Y., Kwon, L., Lee, J., and Kim, S. H. (2009). Understanding the Role of Nanoparticles in Nano-oil Lubrication. *Tribology Letters*, 35(2):127–131.
- [Li et al., 1998] Li, K., Shapiro, Y., and Li, J. (1998). Scratch test of soda-lime glass. *Acta Materialia*, 46(15):5569–5578.
- [Lou et al., 1998] Lou, M., Chen, J., and Li, C. (1998). Surface roughness prediction technique for cnc end-milling. *Journal of industrial technology*, 15(1):1–6.
- [Majdoub et al., 2014] Majdoub, F., Martin, J. M., Belin, M., Perret-Liaudet, J., and Iovine, R. (2014). Effect of Temperature on Lubricated Steel/Steel Systems With or Without Fatty Acids Additives Using an Oscillating Dynamic Tribometer. *Tribology Letters*, 54(2):171–181.
- [Martendal and de Oliveira, 2017] Martendal, C. P. and de Oliveira, A. P. N. (2017). Glass viscosity at crystallization temperature: an approach. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130(3):1903–1912.
- [Masen and Cann, 2018] Masen, M. and Cann, P. M. E. (2018). Friction Measurements with Molten Chocolate. *Tribology Letters*, 66(1).
- [Masuko et al., 2015] Masuko, M., Ono, T., Aoki, S., Suzuki, A., and Ito, H. (2015). Friction and wear characteristics of DLC coatings with different hydrogen content lubricated with several Mo-containing compounds and their related compounds. *Tribology International*, 82:350–357.

- [McGraw, 1952] McGraw, D. A. (1952). A Method for Determining Young's Modulus of Glass at Elevated Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 35(1):22–27.
- [Minfray et al., 2006] Minfray, C., Mogne, T. L., Lubrecht, A., and Martin, J.-M. (2006). Experimental simulation of chemical reactions between ZDDP tribofilms and steel surfaces during friction processes. *Tribology Letters*, 21(1):65–76.
- [Mortier et al., 2010] Mortier, M., Fox, M. F., and Orszulik, S. T. (2010). *Chemistry and Technology of Lubricants*. Springer Verlag.
- [Mulhearn and Samuels, 1962] Mulhearn, T. and Samuels, L. (1962). The abrasion of metals: A model of the process. *Wear*, 5:478–498.
- [Murrenhoff, 2010] Murrenhoff, H. (2010). *Umweltverträgliche Tribosysteme: die Vision einer umweltfreundlichen Werkzeugmaschine*. Springer.
- [Park, 2005] Park, J. Y. (2005). High Frictional Anisotropy of Periodic and Aperiodic Directions on a Quasicrystal Surface. *Science*, 309(5739):1354–1356.
- [Popov, 2010] Popov, V. (2010). *Kontaktmechanik und Reibung, Von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik*. Springer.
- [Pradhan and Das, 2014] Pradhan, A. K. and Das, S. (2014). Dry Sliding Wear and Friction Behavior of Cu-SiC Nanocomposite Coating Prepared by Pulse Reverse Electrodeposition. *Tribology Transactions*, 57(1):46–56.
- [Prasad, 2010] Prasad, B. K. (2010). Lubricated Sliding Wear Behavior of a Cast Iron: Effect of Graphite and/or Talc Fraction in Oil. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 19(3):413–420.
- [Rapoport et al., 2003] Rapoport, L., Leshchinsky, V., Lapsker, I., Volovik, Y., Nepomnyashchy, O., Lvovsky, M., Popovitz-Biro, R., Feldman, Y., and Tenne, R. (2003). Tribological properties of WS₂ nanoparticles under mixed lubrication. *Wear*, 255(7-12):785–793.
- [Scholze, 1988] Scholze, H. (1988). *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften. Dritte Auflage*. Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- [Segu et al., 2012] Segu, D. Z., Choi, J.-H., and Kim, S.-S. (2012). Sliding wear behavior of Fe-based bulk metallic glass at high temperature. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 26(11):3565–3570.

- [Shahnazar et al., 2016] Shahnazar, S., Bagheri, S., and Abd Hamid, S. B. (2016). Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4):3153–3170.
- [Shimizu and Spikes, 2017] Shimizu, Y. and Spikes, H. A. (2017). The Influence of Aluminium Silicon Alloy on ZDDP Tribofilm Formation on the Counter-Surface. *Tribology Letters*, 65(4).
- [Shizhu and Ping, 2012] Shizhu, W. and Ping, H. (2012). *Principles of Tribology*. Wiley Verlag.
- [Sondhauss et al., 2015] Sondhauss, J., Lantz, M., Gotsmann, B., and Schirmeisen, A. (2015). beta-Relaxation of PMMA: Tip Size and Stress Effects in Friction Force Microscopy. *Langmuir*, 31(19):5398–5405.
- [Spikes, 2004] Spikes, H. (2004). The history and mechanisms of ZDDP. *Tribology letters*, 17(3):469–489.
- [Spikes, 2015] Spikes, H. (2015). Friction Modifier Additives. *Tribology Letters*, 60(1).
- [Stöcker, 2010] Stöcker, H. (2010). *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch.
- [Straffelini et al., 2016] Straffelini, G., Verlinski, S., Verma, P. C., Valota, G., and Gialanella, S. (2016). Wear and Contact Temperature Evolution in Pin-on-Disc Tribotesting of Low-Metallic Friction Material Sliding Against Pearlitic Cast Iron. *Tribology Letters*, 62(3).
- [Tipler and Mosca, 2009] Tipler, P. and Mosca, G. (2009). *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure, 6.Auflage*. Spektrum Akademischer Verlag.
- [Tomala et al., 2015] Tomala, A., Vengudusamy, B., Rodriguez Ripoll, M., Naveira Suarez, A., Remkar, M., and Rosentsveig, R. (2015). Interaction Between Selected MoS₂ Nanoparticles and ZDDP Tribofilms. *Tribology Letters*, 59(1).
- [Trindade et al., 2015] Trindade, E. D., Zuleta Durango, A., and Sinatora, A. (2015). Friction and wear performance of MoDTC-containing and ester-containing lubricants over steel surfaces under reciprocating conditions: TRIBOLOGICAL PERFORMANCE OF MODTC-CONTAINING AND ESTER-CONTAINING LUBRICANTS. *Lubrication Science*, 27(4):217–229.
- [Unsworth, 1995] Unsworth, A. (1995). Recent developments in the ology of artificial joints. *Trobology International*, 28(7):485–495.

- [Vickerman and Gilmore, 2009] Vickerman, J. C. and Gilmore, I. S. (2009). *Surface analysis: the principal techniques*. Wiley.
- [Webb, 1996] Webb, R. H. (1996). Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 59:427–471.
- [Wiederhorn, 1969] Wiederhorn, S. M. (1969). Fracture Surface Energy of Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(2):99–105.
- [Xu et al., 2013] Xu, Y., Gao, F., Zhang, B., Nan, F., and Xu, B.-S. (2013). Technology of self-repairing and reinforcement of metal worn surface. *Advances in Manufacturing*, 1(1):102–105.
- [Ye et al., 2002] Ye, J., Kano, M., and Yasuda, Y. (2002). Evaluation of local mechanical properties in depth in MoDTC/ZDDP and ZDDP tribochemical reacted films using nanoindentation. *Tribology Letters*, 13(1):41–47.
- [Yu et al., 2010] Yu, H., Xu, Y., Shi, P., Wang, H., Zhao, Y., Xu, B., and Bai, Z. (2010). Tribological behaviors of surface-coated serpentine ultrafine powders as lubricant additive. *Tribology International*, 43(3):667–675.
- [Zhang et al., 2010] Zhang, B., Xu, Y., Zhang, B. S., and Xu, B. S. (2010). Tribological Performance Research of Micro-Nano Serpentine Powders Addictive to Lubricant Oil. *Advanced Materials Research*, 154-155:220–225.
- [Zhang and Spikes, 2016] Zhang, J. and Spikes, H. (2016). On the Mechanism of ZDDP Antiwear Film Formation. *Tribology Letters*, 63(2).
- [Zhang and Liu, 2017] Zhang, L. and Liu, W. (2017). Precision glass molding: Toward an optimal fabrication of optical lenses. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 12(1):3–17.
- [Zhang et al., 2017] Zhang, M., Mo, J. L., Xu, J. Y., Zhang, X., Wang, D. W., and Zhou, Z. R. (2017). The Effect of Changing Fingerprinting Directions on Finger Friction. *Tribology Letters*, 65(2).
- [Zhang, 2013] Zhang, S.-w. (2013). Green tribology: Fundamentals and future development. *Friction*, 1(2):186–194.
- [Zhao et al., 2012] Zhao, F., Bai, Z., Fu, Y., Zhao, D., and Yan, C. (2012). Tribological properties of serpentine, $\text{la}(\text{OH})_3$ and their composite particles as lubricant additives. *Wear*, 288:72–77.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Ort, Datum:

Unterschrift: