
Die tribologischen Eigenschaften Silicium-basierter Keramiken in Isooctan unter Berücksichtigung der Umgebungsatmosphäre

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

Dissertation

von

Paul J. Schreiber M.Sc.

aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2019

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Peter Gumbsch

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann

Vorwort

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien – Computational Materials Science des Karlsruher Instituts für Technologie, vor dem Hintergrund des durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Projektes „Hochdruck-Benzindirekteinspritzung“ (HD-BE).

Während dieser Zeit sah ich mich zuweilen mit Herausforderungen konfrontiert, welche ich unmöglich ganz alleine hätte bewältigen können. Daher möchte ich mich an dieser Stelle für die Hilfe und Unterstützung, die ich erfahren habe, bedanken:

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Peter Gumbsch. Er hat mir nicht nur ermöglicht diese Arbeit am Institut anzufertigen und in wissenschaftlichen Gesprächen stets großes Interesse an meiner Forschung gezeigt, sondern auch auf seine einzigartige Weise immer wieder vermittelt, wie spannend die Arbeit in der Wissenschaft sein kann — danke dafür!

Bei Prof. Dr. Michael J. Hoffmann möchte ich mich herzlich bedanken für sein Interesse an meiner Dissertation und die Übernahme des Korreferats.

Bei Dr. Johannes Schneider muss ich mich für seine ganz persönliche, besondere Art und Weise der Betreuung bedanken. Neben den unzähligen fachlichen Diskussionen und dem beinahe seelsorgerischen Zuspruch („*Alles wird gut!*“), werden mir insbesondere auch die Gespräche privater Natur sehr positiv im Gedächtnis bleiben.

Dr. Christian Greiner bin ich überaus dankbar für viele Jahre der wissenschaftlichen Förderung und insbesondere für das große entgegengebrachte Vertrauen mir gegenüber — das ist keineswegs selbstverständlich!

In großem Maße bin ich dankbar für alle wissenschaftlichen Kollegen, die sich mit mir gemeinsam tagtäglich den Herausforderungen der experimentellen Tribologie gestellt haben. Für den immer freundlichen und offenen Austausch über Berufliches als auch Privates möchte ich mich deshalb bei Daniel Kümmel, Friederike Ruebeling, Christian Haug, Julia Lehmann und Antje Dollmann bedanken. Dr. Zhilong Liu und Dr. Xiang Chen möchte ich darüber hinaus danken für Jahre der Freundschaft und die gewährten Einblicke in die chinesische Kultur.

Für ihr offenes Ohr bezüglich meiner Fragen zu keramischen Werkstoffen bin ich Paul Zielonka und Dr. Günter Schell sehr dankbar. Eberhard Nold und Philipp Daum möchte ich danken für ihren unermüdlichen Einsatz in Sachen chemischer Oberflächenanalytik und den damit einhergehenden Diskussionen. Ebenso bin ich dankbar für die technische Unterstützung durch Friedbert Keller, Marcel Milich, Katja Hahn und Yiyue Li, sowie für die administrative Unterstützung durch Andrea Doer.

Bei allen weiteren Kollegen, ehemaligen Kollegen und studentischen Mitarbeitern möchte ich mich insbesondere bedanken für die tolle Arbeitsatmosphäre am Institut. Vom Büroalltag über die Gruppentreffen, bis zu den Diskussionen in der Mittagspause oder am Doktoranden-Stammtisch: Die Kommunikation war in meinen Augen stets geprägt von äußerst positivem und konstruktivem Miteinander, was die Arbeit sehr angenehm gemacht hat. Bei Herrn Taymour El Achkar möchte ich mich darüber hinaus auch für all die Stunden der abendlichen Ablenkung bedanken, was mir insbesondere in der stressigen finalen Phase der Promotion sehr geholfen hat.

Meinen Eltern und meinen Brüdern möchte ich danke sagen, für all die Jahre der Unterstützung und das ungemein große Vertrauen in mich.

Abschließend möchte ich von ganzem Herzen meiner Frau danken:

Solvi, die Entstehung dieser Arbeit wird für uns beide leider immer auch verbunden sein mit den Erinnerungen an sehr schmerzende und prägende Ereignisse. Dass ich das Vorhaben Promotion ungeachtet dessen in dieser Form abschließen konnte, verdanke ich Dir. Niemand sollte je Deinen Anteil daran unterschätzen — erst recht nicht Du selbst!

Paul J. Schreiber
Ettlingen, Juli 2019

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die tribologischen Eigenschaften von selbstgepaartem Siliciumcarbid (SSiC) und Siliciumnitrid (Si_3N_4) unter dem Einfluss verschiedener Atmosphären (feuchte Luft, trockene Luft und trockener Stickstoff) charakterisiert, wobei die Wirkflächen der Keramiken zu jeder Zeit der Experimente durch Einsatz eines Tauchbades vollständig von Isooctan bedeckt waren. Die Versuche wurden allesamt in einer konformen Pellet-Platte-Konfiguration (Kontaktfläche nominal: $\varnothing 9,5$ mm) durchgeführt und es wurden eine reversierende Gleitbewegung mit Hublänge $s = 5$ mm, Hubfrequenzen von $f = 2,5$ bis 20 Hz und eine Normalkraft von $F_N = 200$ N gewählt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die chemischen Einflüsse aus der Umgebung trotz des Tauchbades signifikante Effekte auf das Reibungs- und Verschleißverhalten der beiden keramischen Werkstoffe haben. Im Falle des SSiC führte eine Atmosphäre aus feuchter Luft zu unruhigen Reibzahlverläufen mit kurzzeitigen Reibzahlüberhöhungen und generell höheren Reibwerten als in trockener Luft oder Stickstoffatmosphäre. Für Si_3N_4 äußerte sich der Einfluss überwiegend in veränderten Verschleißbeträgen und entstehenden Oberflächentopographien, hierbei führte Feuchtigkeit zur Bildung inselartiger, sauerstoffreicher Bereiche auf den Kontaktflächen. Durch den Einsatz kleinster Mengen einer grenzflächenaktiven Substanz (AOT) konnten Reib- und Verschleißverhalten beider Keramiken auf ein näherungsweise einheitliches Niveau gebracht werden.

Zudem konnte nachgewiesen werden, dass für selbstgepaartes SSiC in Kombination mit Isooctan ein Übergang des Tribosystems in die flüssige Supraschmierfähigkeit mit Reibwerten von $\mu < 0,003$ trotz reversierender Gleitbewegung eintritt. Erklärungsansätze in der Literatur für diesen Zustand in wässrigen Medien stützen sich häufig auf elektrochemische, Ionen-basierte Oberflächeneffekte, welche vor dem Hintergrund des verwendeten Isooctans nicht anwendbar sind. Die plausibelste Ursache für die verschwindend geringe Reibung ist ein oberflächentrennender Film aus Isooctan.

Abstract

Frictional properties of silicon carbide (SSiC) and silicon nitride (Si_3N_4) were characterized in a series of tribological experiments under the influence of various atmospheres, i.e. humid air, dry air and dry nitrogen, while the samples were submerged in isooctane at all times during the experiments. The investigations were performed on a home-built tribometer, where the self-mated ceramic samples were tested in a conformal pellet-on-plate setup, forming a nominal contact of $\varnothing 9.5$ mm under a normal load of $F_n = 200$ N. A reciprocating sliding motion with a stroke length of $s = 5$ mm and stroke frequencies ranging from $f = 2.5$ to 20 Hz were chosen for the experiments.

Significant effects on friction and wear due to atmospheric influences were observed despite the submersion in isooctane. In case of SSiC traces of humidity coming from the atmosphere lead to unsteady friction forces, with reoccurring friction spikes and in general higher friction than under the influence of dry air and dry nitrogen. For Si_3N_4 the atmospheric conditions mainly affected the amounts of wear and the evolution of surface topography, with humid air leading to the formation of oxygen-rich tribofilm patches. By adding miniscule amounts of a surfactant (AOT), it was shown that the ongoing interfacial processes can be deliberately manipulated by suitable chemical species and by that the ceramics' responses to tribological loading.

The results indisputably show that self-mated SSiC may exhibit liquid superlubricity with coefficients of friction $\mu < 0.003$ in combination with the nonaqueous medium isooctane. Commonly used electrochemical or ion-based concepts in literature for low friction of SSiC in aqueous solution are not applicable due to the properties of isooctane. The most plausible explanation for the vanishing friction forces in the considered case is, despite the reciprocating nature of motion, a surface separating thin film of isooctane.

Zeitschriften- und Konferenzbeiträge (Auszug)

P.J. Schreiber, J. Schneider, Tribological Performance of SiC and Si₃N₄ in Isooctane under Reciprocating Motion and the Effects of LST, in: Materials Science and Engineering 2016: 27. - 29. September in Darmstadt, DGM, Berlin, 2016.

P.J. Schreiber, P. Zielonka, J. Schneider, G. Schell, C. Bucharsky, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, Tribologisches Verhalten von innovativen Si₃N₄-SiC Kompositwerkstoffen, in: Reibung, Schmierung und Verschleiß: 58. Tribologie-Fachtagung 2017, 25.-27. September in Göttingen, Gesellschaft für Tribologie e.V., Aachen, 2017, 15/1-15/5.

P.J. Schreiber, P. Zielonka, J. Schneider, G. Schell, C. Bucharsky, M.J. Hoffmann, Tribology of Laser Textured Si-Ceramics Regarding the Use in High Pressure Pumps for GDI-Motors, in: Tribology - industrial and automotive lubrication: 21st International Colloquium Tribology, 9.-11. Januar in Esslingen, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, 2018.

P.J. Schreiber, P. Zielonka, J. Schneider, G. Schell, C. Bucharsky, M.J. Hoffmann, On Silicon-based Ceramics for Utilization in High Pressure Pumps for Gasoline Direct Injection and the Effects of Laser Surface Texturing, in: 14th International Ceramics Congress: CIMTEC2018, 4.-8. Juni in Perugia, Italien, CIMTEC, Faenze, Italien, 2018.

P.J. Schreiber, J. Schneider, Liquid superlubricity obtained for self-mated silicon carbide in nonaqueous low-viscosity fluid, Tribology International 134 (2019) 7–14.

Anmerkung: Die aufgeführten Veröffentlichungen entstanden während meiner Arbeit am Institut für Angewandte Materialien – Computational Materials Science und stellen teilweise Vorarbeiten für die im Rahmen dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse dar. Einzelne, dort entnommene Abbildungen und Ergebnisse, sind im Text durch eine Zitation kenntlich gemacht.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzfassung.....	V
Abstract	VII
1 Einleitung	1
2 Theorie und Stand des Wissens	3
2.1 Grundlagen der Tribologie.....	3
2.2 Tribologische Eigenschaften von Nichtoxidkeramiken.....	7
2.3 Grundlagen der Mikrotexturierung tribologischer Wirkflächen.....	14
2.4 Zielsetzung und Inhalt dieser Arbeit	17
3 Experimentelles	19
3.1 Versuchsmaterial.....	19
3.1.1 Werkstoffe und Probengeometrie	19
3.1.2 Probenpräparation	21
3.1.3 Schmiermedium.....	24
3.2 Lasergestützte Wirkflächentexturierung	25
3.3 Tribologischer Modellprüfstand	27
3.3.1 Versuchsbedingungen	28
3.3.2 Versuchsprogramme	29
3.4 Nachuntersuchungen.....	31
4 Ergebnisse.....	35
4.1 Oberflächen nach Hartbearbeitung	35
4.2 Tribologische Charakterisierung	38
4.2.1 Reibung	38
4.2.2 Verschleiß.....	52
4.3 Nachuntersuchung der Wirkflächen.....	56
4.3.1 Rauheitsmessungen (Tastschnittverfahren)	56
4.3.2 AFM-Messungen	58
4.3.3 Makro- und Mikroskopische Aufnahmen	61
4.3.4 XPS-Analysen	69
5 Diskussion.....	73
5.1 Überblick.....	73
5.2 Flüssige Supraschmierfähigkeit	78
5.3 Chemische Einflüsse.....	86

6	Zusammenfassung und Ausblick.....	105
7	Literaturverzeichnis	109

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxidkeramik
AOT	Aerosol-OT SE/Natriumdioctylsulfosuccinat
C	Kohlenstoff
CMP	Chemisch-mechanisches Planarisieren
EDL	Elektrochemische Doppelschicht
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
H	Wasserstoff
IEP	Isoelektrischer Punkt
LST	Lasergestützte Wirkflächentexturierung
N	Stickstoff
Na	Natrium
O	Sauerstoff
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RH	Relative Luftfeuchtigkeit
S	Schwefel
Si	Silicium
Si ₃ N ₄	Gasdruckgesintertes Siliciumnitrid
SSiC	Drucklos gesintertes Siliciumcarbid
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Symbolverzeichnis

A	Kontaktfläche
a	Abstand Laserkanäle
d	Tiefe Laserkanal
E	E-Modul
E_{diss}	Tribologisch dissipierte Energie
f	Frequenz
F_N	Normalkraft
F_R	Reibkraft
h	Schmierfilmdicke
K_{IC}	Risszähigkeitskennzahl
L	Charakteristische Schmierpaltlänge
m	Weibullmodul
P'	Polaritätsindex
R	Pelletradius
R_a	Arithmetischer Mittenrauwert
R_k	Kernrautiefe
R_{pk}	Reduzierte Spitzenhöhe
R_q	Quadratischer Mittenrauwert
R_{vk}	Reduzierte Riefentiefe
s	Gleitweg
T	Temperatur
t	Zeit
T_{Hub}	Periodendauer eines Hubes
v	Gleitgeschwindigkeit
w	Breite Laserkanal
$W_{\ddot{a}q,lin}$	Äquivalenter linearer Verschleißbetrag
Δs	Hublänge
ε_r	Relative Permeabilitätszahl
η	Dynamische Viskosität
Λ	Spezifische Schmierfilmdicke
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_{el}	Elektrische Leitfähigkeit
μ	Reibkoeffizient
ν	Querkontraktionszahl
ρ	Dichte

1 Einleitung

Insbesondere seit der industriellen Revolution wird gesellschaftlicher Wohlstand häufig nicht nachhaltig, sondern auf Kosten der Umwelt geschaffen. Das Bewusstsein der Bevölkerung über die möglichen langfristigen Folgen ist dabei heute so groß wie nie zuvor, so dass Forderungen nach sauberer Energieerzeugung und effizienteren Technologien langsam aber stetig immer lauter werden.

In fehlerfrei operierenden mechanischen Systemen ist der größte Feind der Energieeffizienz meist die unerwünschte Reibung. Seit längerem wird versucht, bestehende konstruktive Lösungen nachträglich zu optimieren, sei es beispielsweise durch das zusätzliche Aufbringen von speziellen, reibungsreduzierenden Beschichtungen, das Erzeugen einer deterministischen Wirkflächentextur oder das Verändern von Schmiermittelrezepturen. Allerdings stoßen diese Ad-hoc-Lösungsansätze inzwischen an ihre Grenzen bei der Optimierung tribologisch belasteter Komponenten.

Als vielversprechender Ansatz, Systeme ganzheitlich leichter, effizienter, verschleißbeständiger und damit gleichzeitig langlebiger zu machen, wurde bereits in der Vergangenheit der Einsatz keramischer Komponenten anstelle metallischer in Erwägung gezogen. Im Labormaßstab wurde in zahlreichen Studien gezeigt, dass insbesondere Nichtoxidkeramiken unter kontrollierten Bedingungen gegenüber Metallen vorteilhafte tribologische Eigenschaften in Kombination mit verschiedenen Schmiermedien besitzen. Für eine wirtschaftliche, skalierbare Umsetzung dieses Wissens fehlen allerdings bis heute grundlegende Kenntnisse über die tatsächlich im Reibkontakt ablaufenden Prozesse.

Die vorliegende Arbeit entstand vor dem Hintergrund des Verbundprojektes „Hochdruck-Benzindirekteinspritzung“ (HD-BE), in dessen Rahmen das Deutsche Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) die Forschung an keramischen Reibpaarungen und lasergestützten Wirkflächentexturierungen förderte. In Modellexperimenten wurde das tribologische Verhalten von konformen Siliciumcarbid- und Siliciumnitrid-Eigenpaarungen im Zusammenspiel mit dem Medium Isooctan unter verschiedenen Umgebungsbedingungen untersucht, um eine Grundlage zur Einschätzung der Einsatzmöglichkeiten dieser Werkstoffe beispielsweise in einer Hochdruckpumpe für die Benzindirekteinspritzung zu schaffen. Zudem wurde untersucht, ob

sich das Reibverhalten der Keramiken durch eine lasergestützte Wirkflächentexturierung gezielt verbessern lässt, wobei das Augenmerk auf mikrokanalartigen Strukturen lag.

2 Theorie und Stand des Wissens

2.1 Grundlagen der Tribologie

Das interdisziplinäre Fachgebiet der **Tribologie** beschreibt die technische und wissenschaftliche Auseinandersetzung mit Phänomenen und Mechanismen, welche bei der Relativbewegung von aufeinander einwirkenden Oberflächen auftreten. Mit geeigneten Methoden wird versucht, die Zusammenhänge zwischen **Reibung**, **Schmierung** und **Verschleiß** systematisch zu untersuchen und zu verstehen, um letztendlich eine Optimierung mechanischer Technologien durch Minimierung von Energie- und Stoffverlusten zu ermöglichen [1].

Die dazu angestellten Experimente sind im Sinne der Systemtheorie zu betrachten, da Beobachtungen und Messgrößen stets ein Ergebnis komplexer Wechselwirkungen von Komponenten, Beanspruchungskollektiv und Umgebungs- sowie Störeinflüssen sind. Ein modellhaftes **Tribosystem**, bestehend aus **Grundkörper** und **Gegenkörper**, zusammen mit einem **Zwischen-** und **Umgebungsmedium**, ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

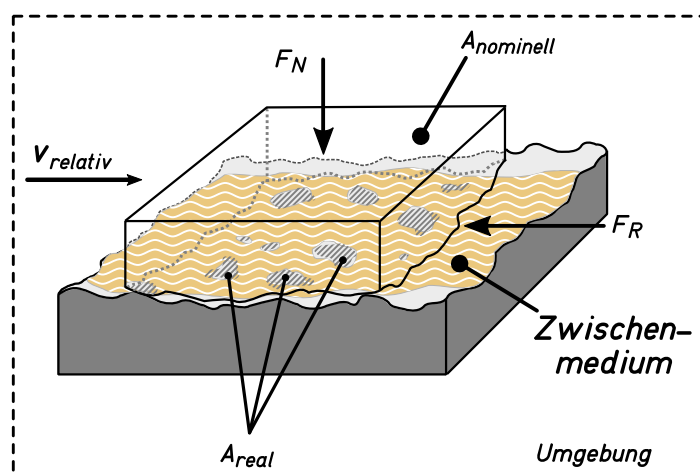


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Tribosystems nach [1].

Als **Reibung** wird in diesem Kontext der Widerstand gegen den Beginn oder die Aufrechterhaltung einer Relativbewegung bezeichnet. Sie wird beispielsweise nach Kinematik in Haft-, Bohr-, Roll- oder Gleitreibung kategorisiert, wobei auch beliebige Mischformen möglich sind. Schon früh stellten Wissenschaftler wie Leonardo DaVinci

oder Guillaume Amontons fest, dass die — entgegen der Richtung der Relativbewegung wirkende — **Reibkraft** in vielen Fällen proportional zur aufgebrachten **Normalkraft** ist. Meist wird daher das Verhältnis aus Reib- und Normalkraft als Maß für die auftretende Reibung in einem System angegeben, wobei μ als **Reibkoeffizient** oder **Reibzahl** bezeichnet wird.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (2.1)$$

Dabei entspricht die nominelle Kontaktfläche, die sich aus der makroskopischen Geometrie der Körper ergibt, in aller Regel nicht der **realen Kontaktfläche** der beiden Oberflächen (vgl. Abbildung 2.1), bedingt durch Gestaltabweichungen verschiedener Ordnungen — wie Welligkeit, Ebenheit und Rauheit. So können lokal deutlich höhere Flächenpressungen entstehen, als es eine einfache, makroskopische Betrachtung vermuten lässt.

Reibungszustände

Ein mit flüssigem Medium geschmiertes tribologisches System lässt sich oftmals einem bestimmten **Reibungszustand** oder **Reibungsregime** zuordnen. Dazu wird in der Regel die von Stribeck ursprünglich mit Hilfe von hydrodynamischen Gleitlagern ermittelte Stribeck-Kurve herangezogen. Die geläufigste Darstellung heutzutage ist die Auftragung des Reibkoeffizienten über den Logarithmus der dimensionslosen Hersey-Zahl:

$$\text{Hersey-Zahl} = \frac{\eta \cdot v}{\sigma} \quad (2.2)$$

Hierbei steht η für die Viskosität des Schmiermediums, v für die Gleitgeschwindigkeit und σ für die spezifische Belastung des Reibkontaktes. So aufgetragen lässt sich die Stribeck-Kurve grob in vier fließend ineinander übergehende Bereiche unterteilen, innerhalb derer die Überwindung des relativen Geschwindigkeitsunterschieds und die Übertragung von Normalkräften von einem auf den anderen Festkörper auf jeweils unterschiedliche Art und Weise geschieht (vgl. Abbildung 2.2).

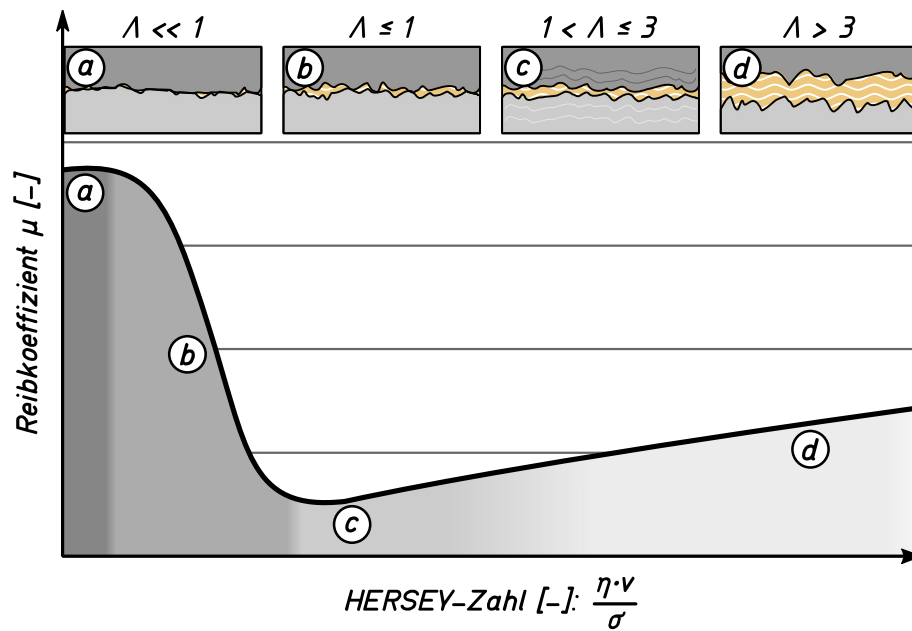


Abbildung 2.2: Stribeck-Kurve mit Einteilung in verschiedene Reibungsregimes anhand der spezifischen Schmierfilmdicke λ und schematische Darstellung der jeweiligen Kontaktbedingungen nach [1]. Legende: (a) Grenzreibung, (b) Mischreibung, (c) Elastohydrodynamik, (d) Flüssigkeitsreibung.

Die Begriffe **Festkörper-** oder **Grenzreibung** beschreiben einen Zustand, in dem die Oberflächen in unmittelbarem Kontakt stehen oder lediglich durch eine dünne, molekulare Adsorptionsschicht eines Zwischen- oder Umgebungsmediums voneinander getrennt sind (Abbildung 2.2 (a)). Dabei kommt es in der Regel zu hohen Reibkoeffizienten und Verschleißraten.

Um Energie- und Stoffverluste eines geschmierten Tribosystems zu minimieren, wird der Betrieb mit einem stabilen, beide Oberflächen voneinander trennenden Schmierpalt angestrebt. Dieser Zustand, in welchem wirkende Kräfte vollständig über ein flüssiges Zwischenmedium übertragen werden, wird als **Flüssigkeitsreibung** (Abbildung 2.2 (d)) oder — wenn die Oberflächen verursacht durch den hydrodynamischen Druck elastisch verformt werden — als **Elastohydrodynamische** Reibung bezeichnet (Abbildung 2.2 (c)).

Für den Übergangsbereich von Grenz- zu Flüssigkeitsreibung hat sich der Begriff der **Mischreibung** etabliert. Dabei existieren simultan lokale Gebiete mit Charakteristika der Festkörper- und der Flüssigkeitsreibung, d.h. Kräfte zwischen den Reibpartnern werden teilweise über den Schmierfilm und teilweise über Festkörperkontakte übertragen (Abbildung 2.2 (b)).

In den meisten Fällen kann die Zuordnung eines Tribosystems zu einem Reibungszustand mit Hilfe der als

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{R_{q,1}^2 + R_{q,2}^2}} \quad (2.3)$$

definierten **spezifische Schmierfilmdicke** Λ grob abgeschätzt werden (vgl. Abbildung 2.2). Dabei steht h für die Dicke des sich ausbildenden Schmierfilms, $R_{q,1}$ und $R_{q,2}$ beschreiben die quadratischen Mittenrauheiten des Grund- und des Gegenkörpers.

Supraschmierfähigkeit

Der Begriff der **Supraschmierfähigkeit** (englisch: *superlubricity*) beschreibt den Zustand eines Tribosystems, in welchem die Reibkraft trotz Relativbewegung der Reibpartner vernachlässigbar klein ist. Ursprünglich wurde der Begriff geprägt für zwei kristalline Oberflächen, welche durch eine entsprechende Verdrehung relativ zueinander derart übereinander gleiten, dass aufgrund einer Inkompatibilität bzw. Inkongruenz auf atomarer Skala die Reibung im Rahmen der Messgenauigkeit „verschwindet“ [2,3].

Heute werden auch annähernd reibungsfreie Zustände in geschmierten Systemen mit dem Begriff beschrieben, wobei in diesem Fall von **flüssiger Supraschmierfähigkeit** (englisch: *liquid superlubricity*) gesprochen wird [4]. Eine einheitliche Definition im Sinne eines konkreten Zahlenwertes, ab wann die Reibung als vernachlässigbar gilt, existiert bisher nicht, in der wissenschaftlichen Praxis werden jedoch meist Systeme mit Reibkoeffizienten von $\mu < 0,01$ der Supraschmierfähigkeit zugeordnet [5].

Verschleißmechanismen

Materialverlust und Änderungen von Topographien aufgrund tribologischer Belastung sind im Wesentlichen auf vier Hauptverschleißmechanismen zurückzuführen [6]: Aufgrund von lokal hohen Drücken und Temperaturen, kann es über atomare oder molekulare Wechselwirkungen zu starken adhäsiven Grenzflächenbindungen kommen. Einsetzende oder andauernde Relativbewegung führt zwangsweise dazu, dass diese Bindungen wieder zerstört werden, wobei Teile der ursprünglichen Oberflächen mit herausgerissen werden können und unter Umständen von einer Oberfläche auf die andere übergehen. Dieser Mechanismus wird **adhäsiver Verschleiß** genannt. Die Betriebsbedingungen eines technischen Systems können sich durch diese Art des

Verschleißes derart kritisch und schlagartig verändern, dass es bis zum Systemversagen kommen kann.

Wenn es zu einer furchenden Verdrängung von Material an der Oberfläche eines Körpers durch Wechselwirkung mit einem entsprechend härteren Material kommt, spricht man von **abrasivem Verschleiß**. Per Definition können auch harte Partikel — beispielsweise erst entstanden durch die tribologische Belastung — Ursache für diese Art des Verschleißes sein.

Da tribologische Belastungen häufig zyklischer Natur sind, kann Verschleiß auch in Ermüdungsvorgängen an der Oberfläche bzw. in oberflächennahen Bereichen der Mikrostruktur nach zahlreichen Lastwechseln begründet sein. In diesem Fall spricht man von der **Oberflächenzerüttung** oder **Oberflächenermüdung**: Der Materialverlust wird hierbei vornehmlich durch die Entstehung und Ausbreitung von Ermüdungsrissen verursacht.

Der vierte Mechanismus wird als **tribochemischer Verschleiß** bezeichnet. Dieser Form des Verschleißes liegen chemische Reaktionen der beiden in Kontakt stehenden Oberflächen zugrunde, fast ausschließlich unter Einbeziehung chemischer Spezies der Umgebung. Durch die tribologisch induzierte mechanische Stimulation der Oberflächen entstehen unter anderem lokal hohe Temperaturen und Drücke, reaktionshemmende Deckschichten werden abgerieben, Atomabstände werden gestreckt und fortlaufend entstehen neue Gitterbaufehler. Das hat zur Folge, dass ablaufende Reaktion meist deutlich andere Reaktionskinetiken aufweisen, als sie von der klassischen, thermisch aktivierten Chemie vorhergesagt werden. [1,6–8]

2.2 Tribologische Eigenschaften von Nichtoxidkeramiken

Einige Eigenschaften Silicium-basierter Ingenieurkeramiken, wie die im Allgemeinen niedrige Dichte, hohe Härte, guten mechanischen Eigenschaften und exzellente Korrosionsbeständigkeit, machen sie zu vielversprechenden Kandidaten für anspruchsvolle Anwendungen in vielerlei Einsatzgebieten. Bauteile aus Siliciumcarbid finden sich beispielsweise in Form von Hochtemperaturbrennerelementen oder Dichtungen und Lagerungen in Chemiepumpen, aus faserverstärkten Werkstoffvarianten werden unter anderem Bremsscheiben hergestellt. Das risszähere Siliciumnitrid wird häufig für Turbinenschaufeln, Wendeschneidplatten, Kugeln in Kugelventilen und als Werkstoff für Wälzlager eingesetzt [9–11].

Aufgrund der raschen Ausbildung stabiler, dichter Oxidationsschichten auf der Oberfläche, wird vor allem Siliciumcarbid dabei häufig zu Recht als reaktionsträge bzw. chemisch inert beschrieben — was für die Oberfläche im Falle einer tribologischen Belastung allerdings nur bedingt zutrifft. Allgemein zeigen Ingenieurkeramiken in Paarungen mit anderen Werkstoffklassen zwar meist eine hohe Abriebbeständigkeit, aber besonders in Eigenpaarung oder in Paarung mit ähnlich harten, spröden Materialien entstehen lokal durch Kontakt einzelner Asperitäten hohe Drücke und Spannungen, welche aufgrund der vorherrschenden Bindungsverhältnisse nicht ausreichend durch plastische Deformation aufgefangen werden können. Diese reibungsinduzierten, lokalen Temperaturerhöhungen und die direkte mechanische Stimulation auf molekularer Ebene erleichtern ohnehin den Ablauf zahlloser chemischer Prozesse [12], zudem kommt es in aller Regel zu Brüchen auf der Mikroskala, wobei kovalente Bindungen mit klaren Bindungsverhältnisse bezüglich Winkel und Atomabständen zerstört werden [6–8,10,13–16]. Trotz kovalenter Bindungen kann zusätzlich eine Amorphisierung der oberflächennahen Bereiche ablaufen, wie beispielsweise Molekulardynamik-Simulationen zum Verschleiß von Diamant zeigen [17]. So sind die neu entstehenden Oberflächen letzten Endes übersät mit ungesättigten Bindungen (englisch: *dangling bonds*), befinden sich also ebenfalls in einem energetisch ungünstigen Zustand, der sie äußerst reaktiv macht [15,18–21]. In dem Bestreben, die Oberflächenenergie schnellstmöglich zu minimieren und damit thermodynamisch günstigere Zustände zu erreichen, werden bevorzugt geeignete Atome oder Moleküle — abhängig von der Umgebungsatmosphäre häufig Sauerstoff oder Wasser — durch Physisorption oder Chemisorption an den Oberflächen gebunden und damit die freien Valenzen abgesättigt [10,15,18]. Bei anhaltender tribologischer Belastung können Reaktionsschichten jedoch kontinuierlich abgetragen werden und durch die Erzeugung neuer sowie Zerkleinerung bestehender Verschleißpartikel werden fortlaufend frische, reaktive Oberflächen geschaffen: Es entsteht ein komplexes, hochdynamisches tribochemisches Reaktionsgleichgewicht.

Insbesondere in Kombination mit Wasser bzw. wässrigen Medien und anderen polaren Flüssigkeiten kommt es so oftmals zu interessanten Wechselwirkungen, wodurch sich das Reibverhalten von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid deutlich von metallischen Reibpaarungen unterscheidet [13,14,21–48].

Die ersten Berichte außergewöhnlich niedriger Reibkoeffizienten bei der tribologischen Charakterisierung einer Silicium-basierten Keramik im Zusammenhang mit

Wasser stammen von Tomizawa und Fischer [22]. Sie beobachteten in ihren Experimenten mit selbstgepaarten Siliciumnitrid-Proben unter Wasserschmierung, dass sich durch die tribologische Belastung sehr ebene, glatte Flächen ausgebildet hatten. Ausgehend von balligen Pins mit einem 3 mm Radius, führte der tribologisch induzierte Verschleiß in Kombination mit weichen — später als hydratisierte Siliciumdioxide identifizierten — Reaktionsprodukten allmählich zu hoher Konformität der aufeinander gleitenden Körper. Nach Ihrer Einschätzung erreichte das System trotz der geringen Viskosität von Wasser ($\eta_{\text{Wasser}} \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ @ 25 °C) bereits bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten ($v \approx 65 \text{ mm/s}$) schließlich eine vollständige Trennung der Oberflächen durch einen Flüssigkeitsfilm. Die sehr niedrigen Reibkoeffizienten von teilweise $\mu < 0,002$ wurden also durch das Operieren des Systems im hydrodynamischen Regime erklärt.

Weitere Versuchsreihen mit nicht-konformen Kontakten zeigten, dass der Zustand der flüssigen Supraschmierfähigkeit in Wasser sowohl für selbstgepaartes SiC, als auch Si₃N₄ erreicht werden kann. Die Zeit bis zum Erreichen des Zustands — also der Einlauf der Systeme — kann sich allerdings erheblich unterscheiden [24]. Neben diesem werkstoffspezifischen Zusammenhang wurden in [31] zusätzlich Hinweise darauf gefunden, dass die initiale Oberflächenrauheit einen Einfluss auf diese Induktionszeit hat (Abbildung 2.3).

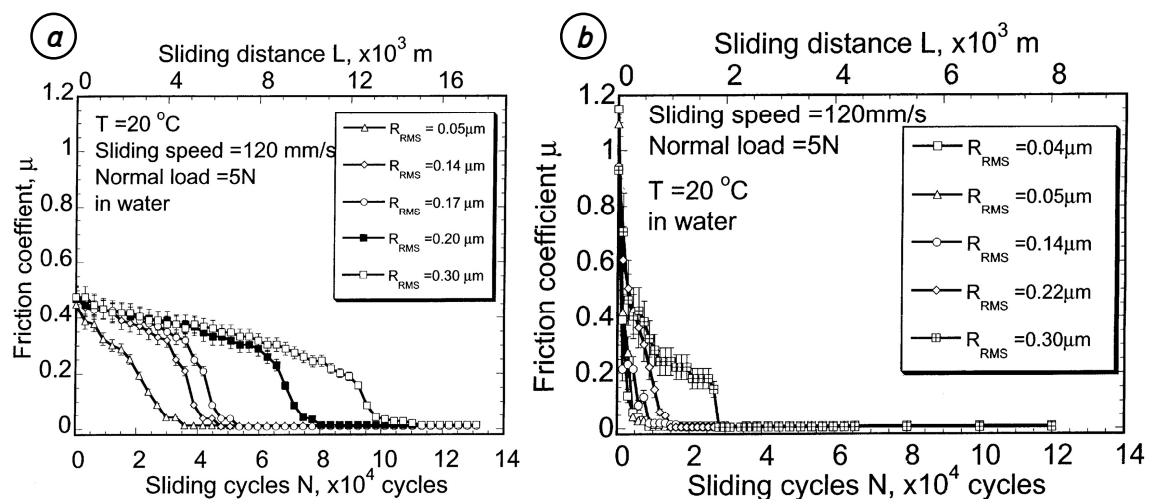


Abbildung 2.3: Reibzahlverläufe für selbstgepaartes (a) Siliciumcarbid und (b) Siliciumnitrid unter einsinniger, wassergeschmierter Gleitbeanspruchung. Die Versuche wurden an einem Stift-Scheibe-Tribometer (initial: Punktkontakt) mit Proben unterschiedlicher Oberflächenrauheiten durchgeführt [31].

Während der ursprüngliche, von Fischer *et al.* postulierte Erklärungsansatz für die flüssige Supraschmierfähigkeit sich ausschließlich auf Effekte stützt, welche im rechten Teil der Stribeck-Kurve zum Tragen kommen, gibt es zahlreiche Forschungsarbeiten, in welchen ähnliche Beobachtungen unter der Annahme interpretiert werden, dass solche wassergeschmierten Systeme nach gängigen Schmierfilmdickenabschätzungen in der Grenz- oder Mischreibung operieren müssten. Dementsprechend gibt es bis heute keine alleinstehende Erklärung des Phänomens und vielfältige Effekte wurden bereits in Betracht gezogen, wenn es um dessen Aufklärung geht.

So werden insbesondere in Verbindung mit dem polaren Medium Wasser häufig elektrokinetische Mechanismen als mögliche Ursache für die ungewöhnlich niedrigen Reibwerte gesehen. Denn besitzt ein Festkörper in einer polaren Flüssigkeit eine Oberflächenladung (beispielsweise induziert durch Chemi- oder Physisorption, intrinsische Materialeigenschaften, tribologische Stimulation oder externe elektrische Einflüsse), werden entgegengesetzt geladene Ionen und polare Moleküle der Flüssigkeit von der Oberfläche angezogen (vgl. Abbildung 2.4a). Je nach Oberflächenladungsdichte und Eigenschaften des Umgebungsmediums entsteht ein spezifisches elektrisches Potenzial zwischen Festkörper und Flüssigkeit und es bildet sich eine sogenannte elektrochemische Doppelschicht (englisch: *electrical double layer*, kurz *EDL*) in Oberflächennähe aus [49]. Innerhalb dieser diffusen Doppelschicht existiert bei Relativbewegung des Festkörpers eine unscharf begrenzte Scherebene (englisch: *slipping plane*), worin durch Abscheren gleichartig geladener Ionen der Geschwindigkeitsunterschied zwischen Oberfläche und umgebendem Medium überwunden wird. Das an dieser diffusen Scherebene gegen die umgebende Flüssigkeit gemessene Potenzial wird **ζ -Potenzial** genannt [50] und kann unter anderem dazu genutzt werden, die Stärke repulsiver Kräfte zwischen Oberflächen durch elektrochemische Doppelschichten abzuschätzen.

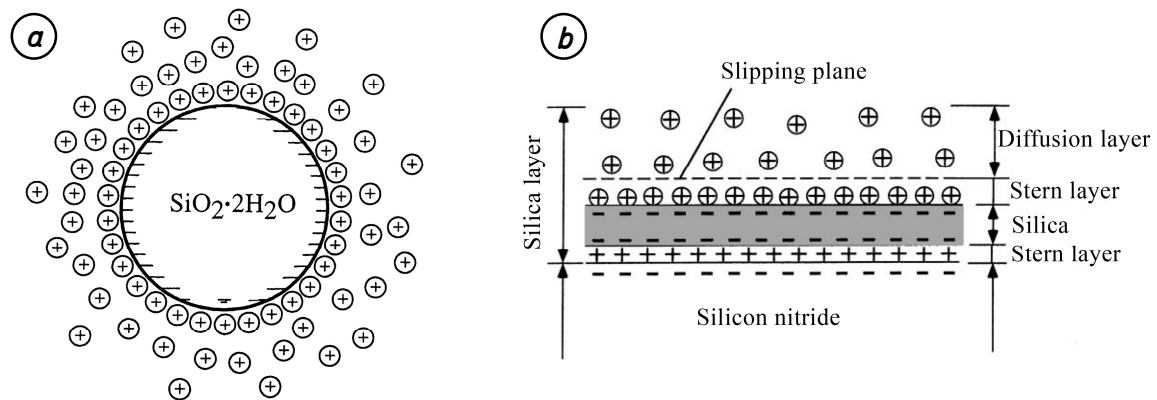


Abbildung 2.4: Schematische Darstellungen von (a) kolloidalem, hydratisiertem Siliciumdioxid mit elektrochemischer Doppelschicht aus positiven Ionen und (b) einer ausgebildeten Siliciumdioxidschicht auf Si₃N₄ [26].

Als Beispiel für die Verwendung solcher Wechselwirkungen als Erklärungsansatz für niedrige Reibung seien an dieser Stelle die Publikationen von Kato *et al.* genannt: Während ihrer umfangreichen Untersuchungen zu Verschleiß- und Einlaufverhalten von wassergeschmiertem Siliciumnitrid und -carbid [25–31] kamen sie zu dem Schluss, dass das durch die tribologische Belastung entstehende Kieselgel bzw. dessen elektrochemische Eigenschaften in Wasser neben der Hydrodynamik die Schlüsselrolle für das Erreichen von super-niedriger Reibung spielen. Ihre Messungen zeigen, dass der Materialverlust der Silicium-basierten Keramiken mit steigendem Gleitweg aufgrund von Einglättungen von mechanischem zu überwiegend tribochemischem Verschleiß übergeht, unter anderem durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit des umgebenden Wassers. Das sich dabei allmählich entwickelnde günstige Reibverhalten erklären sie letztendlich größtenteils durch das Ausbilden einer dichten, sich selbst heilenden Schicht aus Siliciumdioxid (englisch: *silica*) und deren Eigenschaften in wässriger Lösung (Abbildung 2.4b). Kato *et al.* zufolge wird ein Großteil des Geschwindigkeitsunterschieds der sich relativ zueinander bewegenden Wirkflächen in wassergeschmierten SiC- und Si₃N₄-Reibpaarungen nahezu reibungsfrei akkomodiert zwischen den Schichten angelagerter Ionen sowie durch das Abscheren schwacher Wasserstoffbrückenbindungen einer Hydratschicht. Sie interpretierten die niedrigen Reibkoeffizienten demnach als Folge einer Kombination aus hydrodynamischen Effekten und Mechanismen der Grenzreibung.

Zhang *et al.* [51] stellten theoretische Betrachtungen zu hydrodynamischen Schmierfilmdicken unter Berücksichtigung der elektrokinetischen Wechselwirkungen an und veröffentlichten schließlich eine modifizierte Form der Reynoldsgleichung. Mit ihrer

Hilfe lässt sich der Effekt der elektrochemischen Doppelschicht in Abhängigkeit des ζ -Potenzials verschiedener Keramiken auf die effektive Viskosität wässriger Medien in Schmierspalt absätzen. Gemäß ihren Berechnungen, kann ein Material, welches ein höheres ζ -Potential aufweist, zu höheren effektiven Viskositäten nahe der Oberflächen und damit steigenden Chancen einer völligen Trennung der Wirkflächen innerhalb einer Reibpaarung führen.

Durch Variation des pH-Wertes einer wässrigen Lösung ändert sich auch das materialspezifische ζ -Potential einer darin befindlichen Oberfläche (vgl. Abbildung 2.5). Kalin *et al.* untersuchten so in einer Reihe von Versuchen den Einfluss der Oberflächenladung auf Reibung und Verschleiß unterschiedlicher Oxidkeramiken [34,52]. Insbesondere Aluminiumoxid zeigte stark verringerte Reibung und niedrigere Verschleißwerte, wenn es in Medien eingesetzt wurde, welche zu hohen ζ -Potentialwerten der Oberfläche führten. Neben den elektrochemischen Doppelschichten auf den Wirkflächen der Proben, sehen die Autoren als weiteren möglichen Mechanismus, dass feinste Verschleißpartikel im Schmierspalt als Kolloide betrachtet werden können, welche sich wiederum durch Ausbildung der Doppelschichten gegenseitig abstoßen und damit die Viskosität erhöhen.

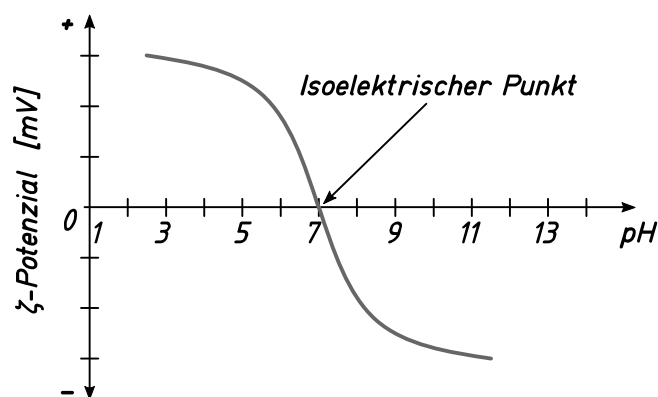


Abbildung 2.5: Schematischer Verlauf des ζ -Potenzials in Abhängigkeit des pH-Wertes der Umgebung. Größere Absolutwerte des ζ -Potenzials entsprechen einer zunehmenden Dicke des EDL. Nach [49].

Neuere Untersuchungen belegen, dass sich durch Anlegen von externen elektrischen Potentialen das tribologische Verhalten von elektrisch leitfähigem Siliciumcarbid in wässrigen Elektrolytlösungen gezielt manipulieren lässt [32,33]. Je nach Vorzeichen und Stärke des angelegten Potentials, konnten Reibung und Verschleiß in den Experimenten verringert oder erhöht werden. Als zugrundeliegende Mechanismen sehen

die Autoren eine Kombination aus Hemmung bzw. Verstärkung elektrochemischer Korrosion und in Anlehnung an [51,53] die Beeinflussung der sich ausbildenden elektrochemischen Doppelschicht, wodurch sich nahe der Oberflächen effektiv unterschiedliche Viskositäten einstellen können.

Während es eine Vielzahl an Untersuchungen zu Silicium-basierten Keramiken in wässrigen Umgebungen gibt, wurden die tribologischen Eigenschaften unter dem Einfluss von einfachen Kohlenwasserstoffverbindungen in weitaus geringerem Umfang untersucht. In [35] wird von Reibzahlen um $\mu \approx 0,20$ für selbstgepaartes Siliciumnitrid unter Hexadecanschmierung berichtet. Die Autoren schlussfolgern, dass unadditierte Alkane im Fall von keramischen Reibpaarungen als Grenzschichtschmiermittel (englisch: *boundary lubricant*) dienen können, was für metallische Reibpaarungen nicht der Fall ist.

In [54] untersuchten Lauer *et al.* die Reibung zwischen einem Saphir-Pin und verschiedenen Keramiken in einsinnig drehenden Stift-Scheibe-Experimenten. Während der Versuche wurden verschiedene, kurzkettenige Kohlenwasserstoffverbindungen in Form von Gasen in die Versuchskammer eingeleitet. Die Messschriebe machen deutlich, dass die Tribosysteme meist innerhalb von Sekunden nach Einleitung eine Reaktion auf die sich ändernden Bedingungen zeigen (Abbildung 2.6). Zwischen einem Saphir-Pin und einer rotierenden SiC-Scheibe beispielsweise stellte sich bei Raumtemperatur durch Zuführen von Ethylen-Gas nach einiger Zeit ein quasistationärer Reibkoeffizient von $\mu < 0,05$ ein. Als Ursache für den verhältnismäßig niedrigen Reibkoeffizienten vermuten die Autoren unter anderem das katalytische Zersetzen der kohlenstoffhaltigen Gase an tribologisch beanspruchten Oberflächen der Keramiken oder ein Polymerisieren der Gase und damit einhergehend die Entstehung von reibungsreduzierenden kohlenstoffreichen Inseln innerhalb der Reibspuren. Vergleichbare Ergebnisse machte auch Sasaki bei der tribologischen Charakterisierung verschiedener Keramiken unter dem Einfluss kohlenstoffhaltiger Atmosphären [39].

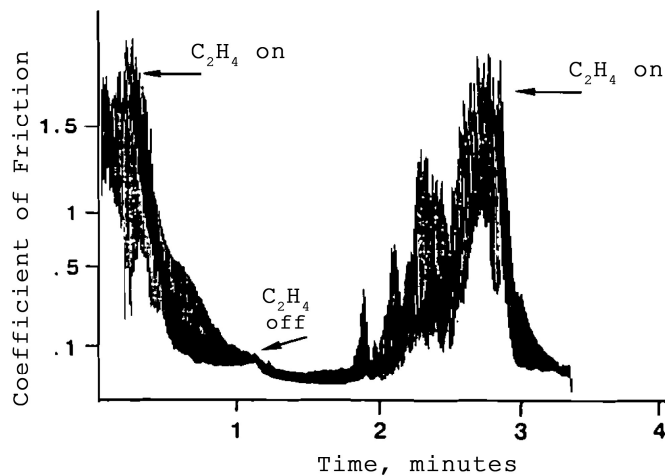


Abbildung 2.6: Einfluss von gasförmigem Ethen auf die entstehende Reibung zwischen einem Saphir-Pin und einer SiAlON-Keramikscheibe ($T = 100\text{ °C}$) [54].

Über Reibkoeffizienten bei reversierender Bewegung im Bereich von $\mu = 0,04 - 0,30$ für selbstgepaarte, flächige SiC-Kontakte unter Isooctansmierung wurde erstmals in [55,56] berichtet, in einer daran anschließenden Arbeit wurde daraufhin bei ähnlichen Versuchsbedingungen ein quasi-stationärer Wert um $\mu \approx 0,004$ gemessen [57]. Der Fokus der Forschungsarbeiten lag jedoch auf Stahl-/Keramik-Paarungen und den Effekten von Wirkflächentexturierungen auf das Reibverhalten, so dass außer der Erwähnung von möglicherweise entstandenen tribochemischen Reaktionsschichten nicht näher auf Erklärungsansätze der Ergebnisse eingegangen wurde.

2.3 Grundlagen der Mikrotextrurierung tribologischer Wirkflächen

Zur Erzeugung deterministischer Mikrotextruren auf den Kontaktflächen tribologisch belasteter Komponenten gibt es unterschiedliche Verfahren. Neben mechanischen und ätztechnischen Verfahren, stellt die Fertigung mittels lasergestütztem Materialabtrag mittlerweile die mit am häufigsten verwendete Methode dar [58,59]. Dabei wird fokussiertes Laserlicht — häufig in Form vieler einzelner, kurzer Laserpulse — mit hoher Präzision über die Oberfläche eines Werkstückes geführt. Durch Absorption der fokussierten Strahlung werden für die Dauer von Femto- bis Nanosekunden derart hohe Energieintensitäten erreicht, dass das Material im Idealfall direkt vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht: Es kommt zum sogenannten „kalten Abtrag“ durch Sublimation, mit minimaler Wärmeeinflusszone um die Bearbeitungsstelle herum.

Der gestalterischen Freiheit sind bei der Entwicklung einer Oberflächentextur durch die Laserbearbeitung in Größenordnungen von Mikrometer bis Millimeter kaum Grenzen gesetzt. Problemlos lassen sich in weiten Bereichen Form, Größe und Tiefe einzelner Texturelemente variieren, ebenso wie die Anordnung selbiger zueinander, die Orientierung respektive der späteren Belastungsrichtung oder der prozentuale Anteil, den eine Textur bezogen auf die Gesamtwirkfläche einnehmen soll. Eine grobe Einteilung der Oberflächentexturen kann hierbei über die Eigenschaften der einzelnen Texturelemente geschehen: Texturen bestehend aus nicht-kommunizierenden, diskreten Vertiefungen, wie Nöpfchen jedweder Form (englisch: *dimples*, *pits* oder *dents*), werden in der Regel unterschieden von jenen, die aus kommunizierenden Texturelementen bestehen, wie miteinander verbundenen Rillen oder mikrokanalartigen Strukturen.

Mit steigendem Interesse wurden in den letzten Jahren in zahlreichen experimentellen und theoretischen Forschungsarbeiten die Einflüsse verschiedenster Wirkflächentexturierungen auf Tribosysteme aller Art untersucht — mit teilweise äußerst widersprüchlichen Ergebnissen zu den positiven und negativen Effekten auf Reibung und Verschleiß [58–68]. Denn durch welche Mechanismen die Texturen letztendlich das tribologische Verhalten eines komplexen Systems beeinflussen, ist bis heute nicht gänzlich geklärt. Bisher postulierte Wirkmechanismen nicht-kommunizierender Texturen sind beispielsweise das Verändern der Benetzbarkeit einer Oberfläche, das fungieren als Schmiermittelreservoir, die Erzeugung eines mikrohydrodynamischen Druckaufbaus in den diskreten Texturelementen oder die Aufnahme von Verschleißpartikeln — je nachdem in welchem Reibungsregime das Tribosystem betrieben wird und welche Form die einzelnen Texturelemente besitzen [63,68–72]. Kommunizierende, kanalartige Texturen werden vor allem mit dem Ziel aufgebracht, ein Durchströmen von Kontakten mit flüssigen (Kühl-) Schmierstoffen zu ermöglichen, somit die Wärmeabfuhrate zu erhöhen und den Abtransport von Verschleißpartikeln aus dem Reibkontakt zu ermöglichen [73].

Keramische Reibpaarungen und der Einfluss verschiedener Wirkflächentexturen auf ihre tribologische Leistungsfähigkeit wurden beispielsweise in [56,57,61,68,74–76] untersucht. Wakuda *et al.* testeten die Effekte von aus Nöpfchen bestehenden Texturen auf den Reibwert zwischen drei Stahlzylindern und einer Siliciumnitridplatte, wobei als Schmiermittel herkömmliches Motoröl verwendet wurde [68]. Für die nicht-kon-

formen Linienkontakte erreichten sie eine Reibungsreduzierung von bis zu 40 %, wobei der Effekt eine starke Abhängigkeit vom Durchmesser und prozentuaalem Anteil der Textur zeigte. In [77] untersuchten die Autoren die Eigenschaften texturierter, wassergeschmierter SiC-Eigenpaarungen in Experimenten mit konformen, flächigen Kontakten. Die nicht-kommunizierenden Texturen führten zu einer signifikanten Erhöhung der Tragfähigkeit des Systems, so dass ein trennender Wasserfilm bis zu weitaus höheren Normalkräften stabil blieb, als es für eine untexturierte Paarung der Fall war. In [76] wurden Texturen, bestehend aus gekreuzten Kanälen mit einer Breite von 100 μm und einer Tiefe von 12 μm , auf die Oberflächen von Platten aus 100Cr6-Stahl und Al_2O_3 aufgebracht. In wassergeschmierten Experimenten mit reversierender Gleitbewegung gegen zylindrische Stahl-Gegenkörper wurden im direkten Vergleich zu polierten Oberflächen von Reibungsreduktionen von bis zu 25 % in dem Linienkontakt berichtet. Auch in weiteren Forschungsarbeiten wurde bereits über positive Effekte kanalartiger Strukturen auf flächige Reibkontakte berichtet [56]. So konnte im Vergleich zu untexturierten Referenzproben bei einer Stahl/SiC-Paarung in Isooctan eine signifikante Verbesserung des Einlaufverhaltens bezüglich Dauer und dabei dissipierter Energie beobachtet werden, wenn die Keramik mit gekreuzten Kanälen texturiert wurde, wenngleich der quasistationäre Reibkoeffizient am Ende der Versuche tendenziell durch die Kanäle höher lag als für die Referenz. Als Ursache für den verkürzten Einlauf wurden hauptsächlich die Entfernung von Verschleißpartikeln aus dem Kontakt sowie die Förderung von frischem Medium in den Kontakt vermutet, die höhere Reibung gegen Ende wurde auf eine erhöhte Flächenpressung zurückgeführt.

2.4 Zielsetzung und Inhalt dieser Arbeit

Zahlreiche Publikationen zeigen auf, welches enormes Potential für tribologische Anwendungen in der Werkstoffgruppe der Keramiken steckt. Die möglichen Einsatzgebiete in technischen Systemen überschneiden sich zum Teil mit jenen von traditionellen Konstruktionswerkstoffen, doch können insbesondere in Verbindung mit niedrigviskosen Schmiermedien weit darüber hinausgehen. Dabei sind die zugrundeliegenden Mechanismen des vorteilhaften Reib- und Verschleißverhaltens nur unzureichend verstanden und im speziellen das Phänomen der Supraschmierfähigkeit wirft immer wieder Fragen auf. Auch inwieweit eine Oberflächentexturierung dazu eingesetzt werden kann das Reibverhalten von Keramiken gezielt zu beeinflussen ist nicht abschließend geklärt.

An diesen Punkten setzt diese Arbeit an. Durch systematisch durchgeführte Experimente, im Sinne von tribologischen Modellversuchen mit Siliciumcarbid- und Siliciumnitridproben mit variierenden Belastungen und Umgebungseinflüssen sowie daran anschließender Analyse der Probenoberflächen, sollen die das tribologische Verhalten bestimmende Effekte und Wechselwirkungen im isooctangeschmierten Reibkontakt identifiziert werden. Zudem soll der Einfluss einer Oberflächenmikrotexturierung in Form von kanalartigen Strukturen auf diese Prozesse geklärt werden, um letztendlich ein tieferes Verständnis über die Anwendbarkeit von Keramiken in mediengeschmierten Gleitsystemen zu erlangen.

3 Experimentelles

Im Folgenden sollen das experimentelle Vorgehen, d.h. die eingesetzten Materialien und Methoden sowie die Versuchsbedingungen der tribologischen Charakterisierung näher erläutert werden.

3.1 Versuchsmaterial

3.1.1 Werkstoffe und Probengeometrie

In den Experimenten, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, kamen zwei Silicium-basierte keramische Werkstoffe der Fa. FCT Ingenieurkeramik GmbH (Frankenblick, Deutschland) zum Einsatz. Es handelte sich dabei um drucklos gesintertes Siliciumcarbid (englisch: *Sintered Silicon Carbide*, SSiC), sowie gasdruckgesintertes Siliciumnitrid (Si_3N_4). Als Sinteradditive — zur Sicherstellung der Entstehung eines möglichst dichten Gefüges im Sinterprozess — wurden vom Hersteller im Falle des SSiC Kohlenstoff und Borcarbid zugesetzt, für das Si_3N_4 wurde als Glasphase Yttriumoxid zugesetzt. Gefügeaufnahmen der Werkstoffe sind in Abbildung 3.1 zu sehen. Die schwarz erscheinenden Bereiche in Abbildung 3.1a werden üblicherweise der Restporosität des SSiC und Kohlenstoffrückständen von Sinteradditiven zugeordnet; die hellen Bereiche des Si_3N_4 -Gefüges in Abbildung 3.1b der zugesetzten Glasphase. In Tabelle 3.1 sind ausgewählte Materialkennwerte der beiden Keramiken aufgeführt.

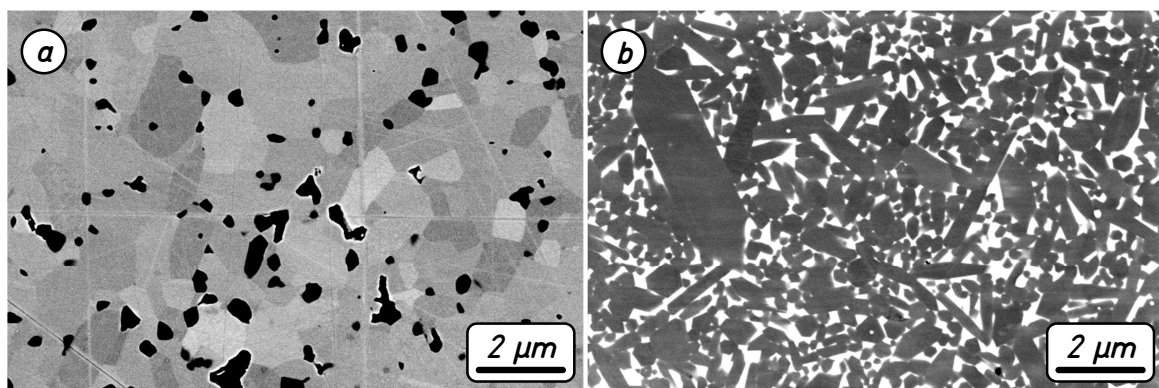


Abbildung 3.1: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der eingesetzten Materialien: (a) drucklos gesintertes Siliciumcarbid und (b) gasdruckgesintertes Siliciumnitrid.

Tabelle 3.1: Herstellerangaben zu Materialeigenschaften der eingesetzten Ingenieurkeramiken.

<i>Kennwert und Kürzel</i>	<i>Einheit</i>	<i>SSiC</i>	<i>Si₃N₄</i>
Dichte ρ	[g/cm ³]	3,11*	3,19*
Restporosität	[%]	< 3	< 1
E-Modul E	[GPa]	400	290
Weibullmodul m	[-]	10	25
Vickershärte $HV10$	[-]	2101*	1485*
Risszähigkeit K_{IC}	[MPa·m ^{1/2}]	3,5	7,5
Poissonzahl ν	[-]	0,15	0,26
Wärmeleitfähigkeit λ	[W/(m·K)]	140	25
Spezifischer Widerstand ρ_{elektr}	[Ω cm]	10 ⁻¹ ... 10 ⁸	10 ¹⁴

* Werte am Institut für Angewandte Materialien (IAM-KWT) ermittelt

Um die tribologische Untersuchung eines konformen, flächigen Reibkontaktes zu realisieren, wurden die keramischen Werkstoffe in Pellet- und Plattengeometrie bezogen. Die Standardabmessungen der eingesetzten Proben sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

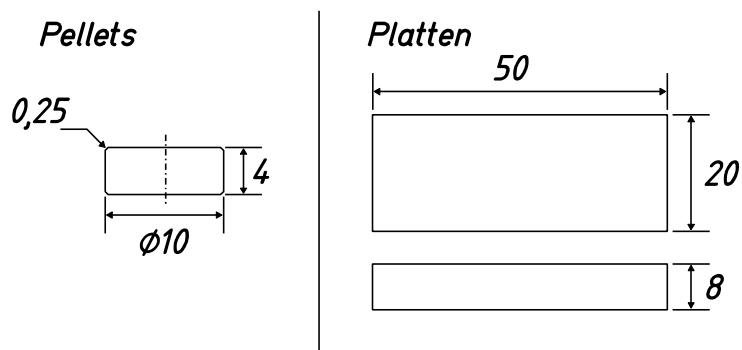


Abbildung 3.2: Makrogeometrie der eingesetzten Proben; Einheiten in mm.

3.1.2 Probenpräparation

Hartbearbeitung

Alle Wirkflächen, welche im Rahmen dieser Arbeit tribologisch charakterisiert wurden, durchliefen eine Reihe von Präparationsschritten vor dem Einsatz im Tribometer. Als erster Bearbeitungsschritt wurden die Pellets nach Einspannen in einem speziellen Spannfutter an einer Drehmaschine mittels Diamantfeile (Körnung D126) an der Unterseite soweit angefast, dass ein definierter flächiger Kontakt für die spätere Verklebung im jeweiligen Pellethalter sichergestellt war.

Allen Proben gemein, ungeachtet der Geometrie, war die Bearbeitung der Wirkflächen durch Einsatz einer Topfschleifmaschine des Typs MPS 2 R300 (Fa. G&N, Nürnberg, Deutschland). Dabei entstehende Wärme sowie abgeschliffenes Material und Verschleißrückstände der Schleiftöpfe wurden durch kontinuierlich nachgeführtes Wasser abgeführt, welches mit Kühlschmierstoff vom Typ Multrol G 100 (Fa. Aral, Bochum, Deutschland) versetzt war.

Um eine möglichst hohe Treue der Planparallelität zu erzielen, wurden die als Grundkörper eingesetzten Platten beidseitig geschliffen. Die im Experiment als Auflagefläche dienende Seite wurde dabei lediglich mit der größten verfügbaren Körnung (D181) überschliffen, um Gestaltabweichungen 1. und 2. Ordnung, d.h. allgemeine Formabweichungen sowie die Welligkeit der Auflage zu minimieren. Die im Experiment als tribologische Wirkfläche dienende Seite der Platten, als auch die Oberfläche der Pellets wurden in mehreren Bearbeitungsschritten unter Verwendung von Diamant-Schleiftöpfen zunehmender Feinheit sorgfältig eingestellt (Tabelle 3.2).

Um einen akzeptablen Durchsatz bei der Hartbearbeitung zu erreichen, wurden, soweit es die Abweichungen der Ausgangshöhen der Proben zuließen, stets mehrere Probenkörper zur Bearbeitung gleichzeitig auf dem Magnetisch der Topfschleifmaschine befestigt. Im Falle der plattenförmigen Keramiken wurde dazu ferromagnetische Spannhilfen verwendet, mit deren Hilfe bis zu drei Platten gleichzeitig um jeweils 120° versetzt auf dem Drehteller fixiert werden konnten. Keramikpellets hingegen wurden mit Sekundenkleber (Loctite 401, Fa. Henkel, Düsseldorf, Deutschland) auf Parallelunterlagen geklebt, welche wiederum magnetisch auf dem Drehteller gehalten wurden. So ließen sich chargenweise bis zu zehn Pellets bearbeiten, ohne dass ein zwischenzeitliches Umspannen der Proben notwendig geworden wäre.

Tabelle 3.2: Schritte der Schleifbearbeitung und dabei eingesetzte Schleiftöpfe

<i>Diamantkörnung/ max. Zustellung</i>	<i>Ziel(e) des Bearbeitungsschrittes</i>
D181 / 4 ... 15 μm	Einheitliche Probenhöhen bei multipler Aufspannung und Grobbeseitigung der Gestaltabweichungen 1. & 2. Ordnung
D91 / 1 ... 2 μm	Feinbeseitigung der Gestaltabweichungen 2. Ordnung (Einstellen der Ebenheit der Oberfläche)
D46 / 1 ... 2 μm	Grobeinstellung der Oberflächenrauheit
D25 / 1 ... 6 μm	Feineinstellung der Oberflächenrauheit

Die Schleiftöpfe wurden allesamt mit einer konstanten Drehzahl von 1960 1/min eingesetzt, während der Drehteller der Schleifmaschine manuell auf die niedrigste, noch stabil laufende Drehzahl von etwa 1,5 1/min eingeregelt wurde. Die maximal realisierbaren Beträge der Zustellung und damit der geschwindigkeitsbestimmende Faktor des Schleifprozesses, waren zum einen stark materialabhängig, zum anderen für die unterschiedlichen Diamantkörnungen der Schleiftöpfe sehr verschieden. Zudem mussten alle Schleiftöpfe regelmäßig mit Abziehsteinen aus porösem Al_2O_3 abgerichtet und gereinigt werden, was wiederum die Abtragsraten beeinflusste und dazu führte, dass die maximal mögliche Zustellung nicht zeitlich konstant war. Ein generelles, Werkstoffübergreifendes „Rezept“ für die Schleifbearbeitung anzugeben ist daher nicht ohne weiteres möglich — die in Tabelle 3.2 angegebenen Werte für die Zustellung sollten somit lediglich als Orientierung angesehen werden.

Probenreinigung

Direkt im Anschluss an den Schleifvorgang wurden die Proben unter fließendem Isopropanol unter Zuhilfenahme von Zellstofftüchern (Typ 520304, Fa. Tork, Mannheim, Deutschland) von Schleifrückständen befreit, um unter anderem das Festsetzen des Kühlschmiermittels auf den Oberflächen und in Poren der Proben zu verhindern. Daran anschließend wurden sämtliche Proben zusätzlich in zwei Schritten in einem Ultraschallbad gereinigt. Dabei wurden die Keramiken zunächst in Aceton und darauffolgend in Isopropanol für jeweils zehn Minuten gereinigt. Nach der Reinigung wurden die Proben durch einen Luftstrom getrocknet und bis zur weiteren Verwendung in einem Exsikkator gelagert.

Oberflächencharakterisierung

Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit der tribologischen Versuche zu erreichen, wurden sämtliche Proben nach abgeschlossener Hartbearbeitung und Reinigung auf etwaige Gestaltabweichungen der Wirkflächen untersucht. Die Ebenheit der Wirkflächen wurde unter Zuhilfenahme eines Weißlicht-Oberflächenprofilometers (MicroProf 100, Fa. Fries Research & Technology, Bergisch Gladbach, Deutschland) kontrolliert, um eine möglichst konforme Kontaktbildung in den Reibpaarungen bereits vor Beginn der tribologischen Charakterisierung sicherstellen zu können bzw. ungeeignete Proben auszusortieren. Für die analytische Auswertung der Messdaten wurden aus den 3D-Daten abgeleitete Profile mittels eines Matlab-Skriptes derart gefiltert, dass die Spannweite der Werte des gefilterten Profils die Gestaltabweichungen erster und zweiter Ordnung im tribologisch relevanten Bereich der Probenoberflächen näherungsweise abbildet. Als relevanter Bereich (englisch: *region of interest*, kurz *ROI*) der automatisierten Auswertung wurde für die Platten mittig ein Gebiet von 15,5 x 11 mm definiert (siehe Abbildung 3.3), in welchem der Kontakt im Tribometerversuch zustande kommt. Im Falle der Pellets wurde eine kreisrunde Fläche von 9 mm verwendet.

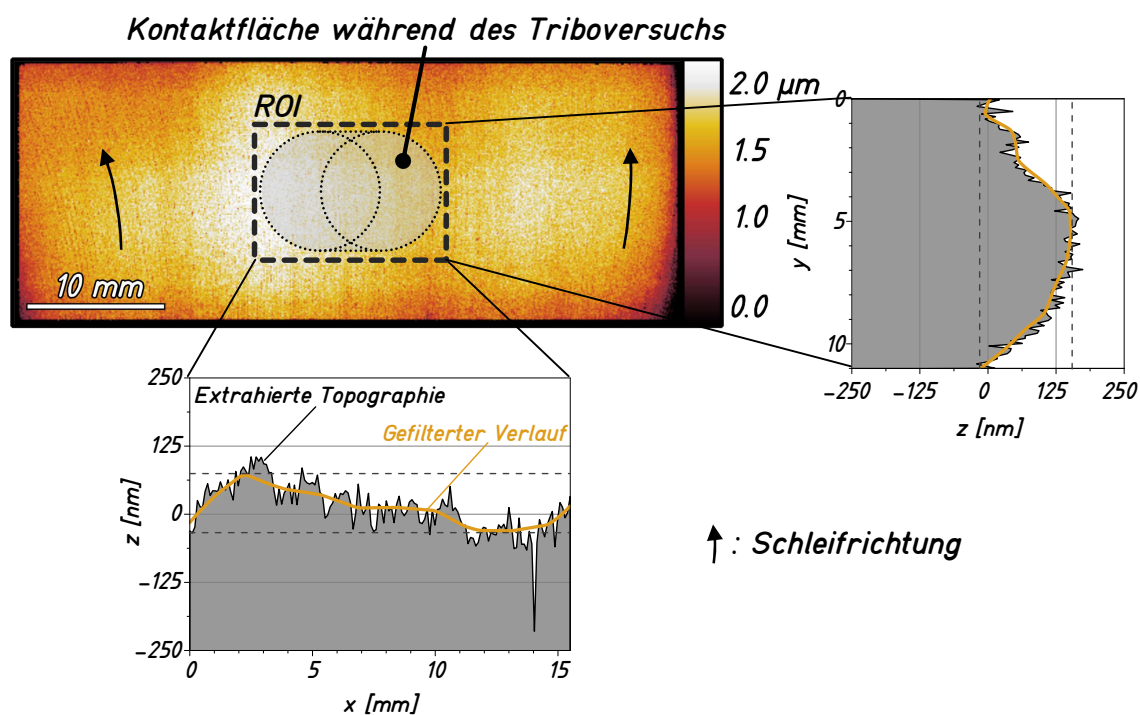


Abbildung 3.3: Methodik zur Abschätzung von Ebenheit und Welligkeit der tribologischen Wirkfläche auf den feingeschliffenen Keramikplatten [78].

Zusätzlich zu den Gestaltabweichungen 1. und 2. Ordnung wurden die Rauheitswerte aller Proben mit Hilfe eines taktilen Oberflächentastschnittsystems vom Typ Hommel Etamic T8000 R (Fa. Jenoptic, Jena, Deutschland) dokumentiert, wobei die Messungen stets 90° zur Schleifriefenrichtung orientiert durchgeführt wurden. Die Taststreckenlänge wurde für alle Messungen konstant gehalten mit 4,8 mm, die Tastgeschwindigkeit betrug 0,5 mm/s und die eingestellte Cut-Off Wellenlänge zur Differenzierung zwischen Welligkeit und Rauheit betrug 0,8 mm. Die Keramikplatten wurden so an mindestens sechs verschiedenen Stellen charakterisiert, die Oberfläche der Keramikpellets an mindestens drei. Die Auswertung der Messschriebe und anschließende Mittelwertbildung lieferte insgesamt 22 Kennwerte, die der Beschreibung der Wirkflächen dienen.

3.1.3 Schmiermedium

Isooctan

In den Experimenten wurde als flüssiges Schmiermedium technisch reines Isooctan (Fa. AppliChem, Darmstadt, Deutschland) eingesetzt. Gemäß der Genfer Nomenklatur wird dieses kurzkettige Alkan als 2,2,4-Trimethylpentan bezeichnet und zählt somit zu den gesättigten, verzweigten Kohlenwasserstoffen. Charakteristische Eigenschaften des Isooctans, welche im Allgemeinen das tribologische Verhalten einer organischen Flüssigkeit im Sinne der Schmiereigenschaften bestimmen, sowie einige physikalische Kennwerte und Herstellerangaben zur Reinheit sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Eigenschaften des verwendeten 2,2,4-Trimethylpentans (Isooctan).

<i>Kennwert und Kürzel</i>	<i>Einheit</i>	<i>Wert</i>
Dichte $\rho_{20^\circ C}$	[g/cm ³]	0,690
Dynamische Viskosität $\eta_{dyn,25^\circ C}$	[mPa·s]	0,470
Reinheit	[%]	99,6
Wassergehalt	[%]	0,005
Maximale Löslichkeit von Wasser	[%]	0,011

Aerosol OT-SE

Die Tribologie keramischer Werkstoffe wird in weiten Belastungsbereichen durch oberflächenchemische Eigenschaften und Prozesse bestimmt. In einigen ausgewählten

Experimenten wurde daher untersucht, inwieweit sich diese Prozesse gezielt manipulieren lassen. Dazu kam die grenzflächenaktive Substanz Aerosol-OT SE (AOT) der Fa. Solvay (Hannover, Deutschland) zum Einsatz. Es handelt sich um ein auf Natriumdioctylsulfosuccinat basierendes ionisches Tensid in Petroleumbenzinlösung, dessen Hauptverwendungszweck die Stabilisierung kolloidaler Suspensionen ist. Durch Pipettieren wurde ein Isooctan-AOT-Gemisch mit AOT-Konzentration von 0,1 mmol/l hergestellt, welches in gleicher Weise wie das reine Isooctan im Tribometer als flüssiges Medium eingesetzt werden konnte.

3.2 Lasergestützte Wirkflächentexturierung

Um die Effekte einer Wirkflächentexturierung auf das tribologische Verhalten der Reibpaarungen im Modellexperiment untersuchen zu können, wurden SSiC- und Si_3N_4 -Pellets im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels Laserablation texturiert. Dazu wurde ein Beschriftungslasersystem der Bauart Piranha II (Fa. ACSYS Lasertechnik, Kornwestheim, Deutschland) eingesetzt, in der eine Laserstrahlquelle vom Typ G4 EP 20W Z-Type (Fa. SPI Lasers, Southampton, UK) verbaut ist.

Mit Hilfe der Laserbearbeitung konnten mikrokanalartige Strukturen auf den sich bewegendenden Proben aufgebracht und anschließend ihr Einfluss auf das tribologische Verhalten des Systems untersucht werden. Die gewählten Texturvarianten sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Allen gemein sind Abstand a , Breite w und Tiefe d der individuellen Kanäle, welche mit nominellen Werten von $a = 400 \mu\text{m}$, $w = 100 \mu\text{m}$ und $d = 10 \mu\text{m}$ definiert wurden.

Die Ergebnisse jeder Laserbearbeitung wurden mit Hilfe eines 3D-Konfokalmikroskops vom Typ PL μ Neox (Fa. SensoFar, Barcelona, Spanien) hinsichtlich der Di-

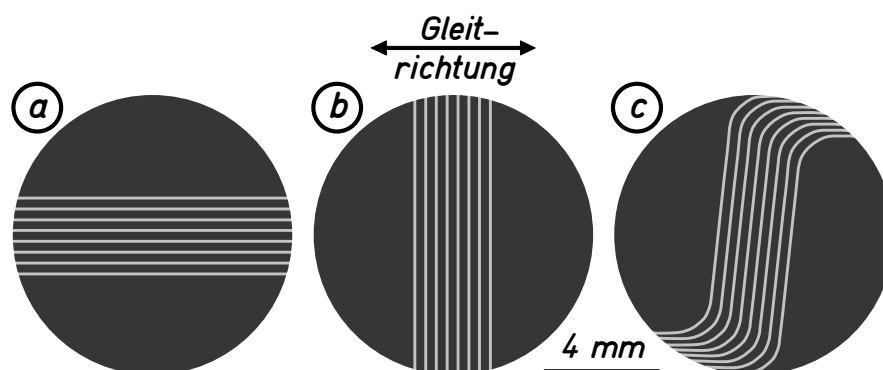


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Texturvarianten auf Pellets — (a) Kanäle parallel, (b) Kanäle senkrecht und (c) Kanäle S-förmig.

mensionen des Abtrages kontrolliert. Abbildung 3.5 zeigt die Ergebnisse des Laserabtrages für SSiC und Si_3N_4 in (a, d) Falschfarben- und (b, e) Echtfarbandarstellung sowie (c, f) aus den 3D-Daten ermittelte Profilschnitte.

Um übermäßige Oxidation in der Wärmeinflusszone der Laserabsorption zu verhindern, wurden die Proben während der Bearbeitung kontinuierlich von gasförmigem Stickstoff umspült. Die bei der Ablation durch verdampftes Material entstehenden

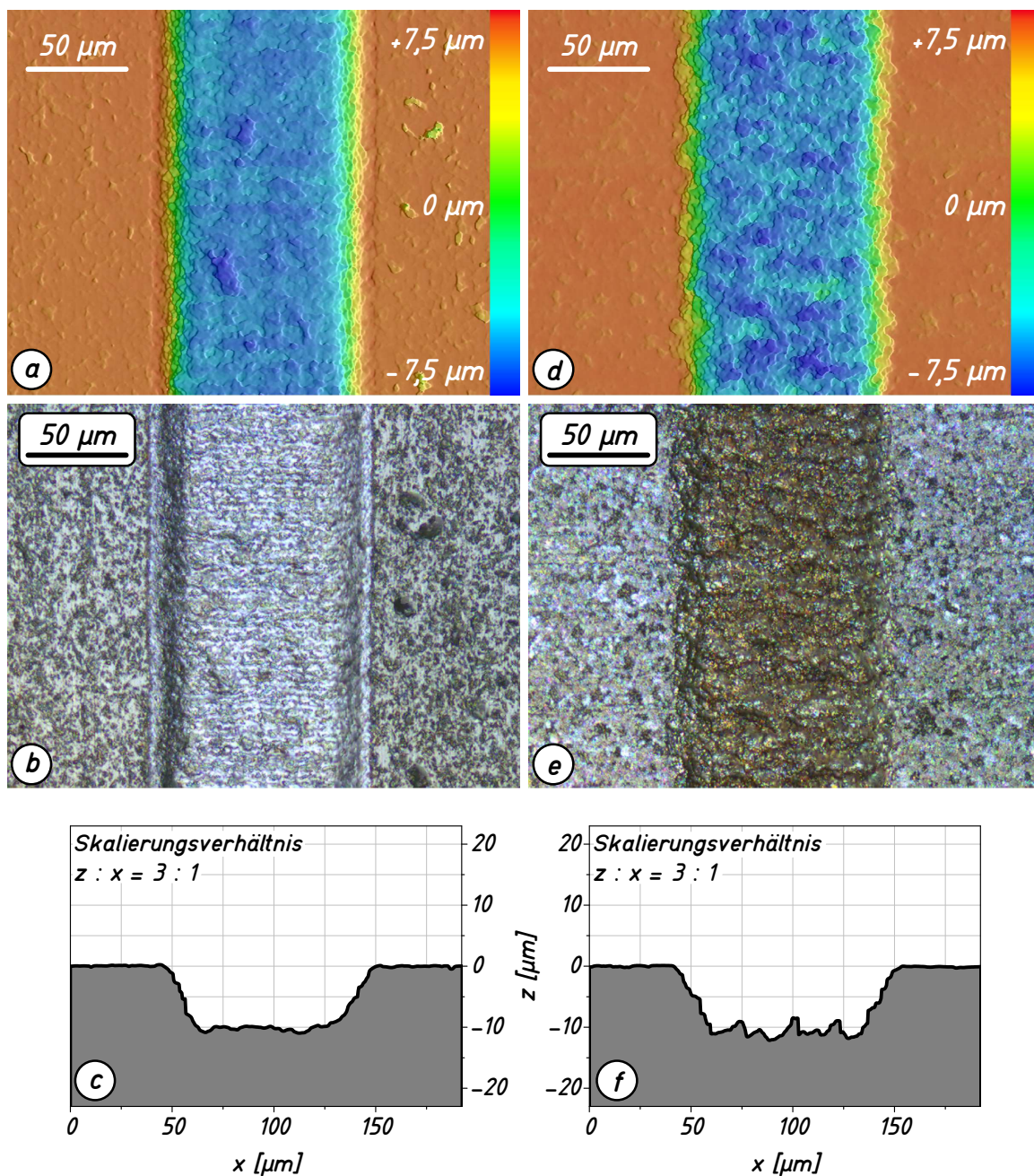


Abbildung 3.5: Bearbeitungsergebnis der Laserablation — (a) bis (c) SSiC, (d) bis (f) Si_3N_4 .

Ablagerungen auf den unbearbeiteten Teilen der Probenoberfläche konnten in der Regel unter Zuhilfenahme von Isopropanol und einem fusselfreien Polyester-Tuch problemlos beseitigt werden.

3.3 Tribologischer Modellprüfstand

Zur Durchführung der tribologischen Charakterisierung wurde das am Institut entwickelte Langhubtribometer verwendet. Es erlaubt die Realisierung einer reversierenden Gleitbeanspruchung zu testender Reibpaarungen unter Tauchbadschmierung, so dass die Wirkflächen der Proben zu jeder Zeit des entsprechenden Experiments vollständig vom eingesetzten flüssigen Medium bedeckt sind. Um den Einfluss, den die Umgebungsatmosphäre auf die tribologischen Prozesse hat, untersuchen zu können, ist die Versuchskammer aus Plexiglas mit einem Anschluss zur Gaseinleitung ausgestattet worden. Dadurch kann durch kontinuierliche Zuführung konditionierter Gase ein definierter Zustand der Umgebung des Tauchbades eingestellt werden.

In Abbildung 3.6 sind die relevanten Komponenten des Prüfstands dargestellt, wobei abdichtende Elemente der Versuchskammer ausgeblendet sind. Die Drehbewegung des drehzahlgesteuerten Elektromotors wird durch eine Exzentrerscheibe über eine Pleuelstange in eine reversierende Bewegung des linear geführten Kugelwagens umgewandelt. Die Führungsschiene des Kugelwagens ist wiederum durch zwei kugelförmiggeführte Pinolen in der Vertikalen gelagert, sodass sich eine Normalkraft über Totgewichte aufbringen lässt. Die wirkenden Relativkräfte zwischen den Reibpartnern werden durch eine Kraftmessdose in drei Raumrichtungen registriert. Prinzipbedingt sind Piezokraftmessdosen nur eingeschränkt für die Erfassung statischer Kräfte geeignet, da sie eine ausgeprägte Drift entwickeln können. Der Kanal der Normalkraft wurde daher nicht über die komplette Versuchsdauer aufgezeichnet, sondern lediglich vor Beginn und nach Abschluss der Experimente dokumentiert.

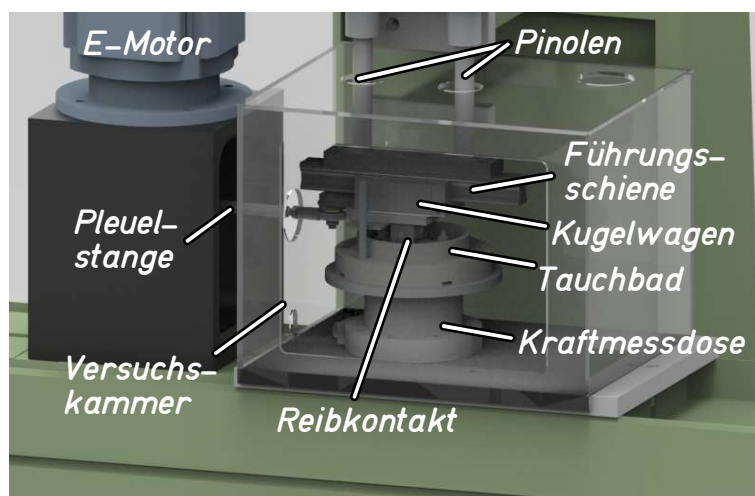


Abbildung 3.6: Computergenerierte Darstellung des Modellprüfstandes.

Neben der Reibkraft und den wirkenden Querkräften wurden von der Messsoftware die Temperatur des Tauchbades sowie die relative Luftfeuchte in der Versuchskammer aufgezeichnet. Die anfallenden Daten wurden zunächst in native Binärdateien (*.bin) geschrieben, wodurch eine Messrate von 7,2 kHz pro Kanal realisiert werden konnte. Um eine Darstellung der Versuchsdaten in Form von Verläufen über die Versuchslaufzeit oder den zurückgelegten Gleitweg zu ermöglichen, erfolgte im Anschluss an die Versuche eine automatisierte Auswertung mittels eines MatLab-Skriptes, in der Regel verbunden mit einer Reduktion der Rohdaten auf einen gemittelten Datenpunkt alle zwei Sekunden.

3.3.1 Versuchsbedingungen

Allen standardmäßig durchgeführten Versuchen gemein war eine aufgebrachte Normalkraft von 200 N, eine nominelle Kontaktfläche des Reibkontaktes von $\sim 75 \text{ mm}^2$, sowie — wenn nicht an entsprechender Stelle im Text explizit anders ausgewiesen — der Einsatz von Isooctan als Versuchsmedium. Zudem wurden die Keramiken stets in Eigenpaarung tribologisch charakterisiert und entsprechend so eingebaut, dass die Gleitbewegung senkrecht zur vorangegangenen Schleifbearbeitungsrichtung orientiert war. Inspiriert von der Kolbenhubbewegung in einer Hochdruckpumpe für die Benzindirekteinspritzung wurde eine reversierende Gleitbeanspruchung mit einer Hublänge von 5 mm als Standardwert gewählt. Für diese Hublänge erlaubte der Prüfstand Testfrequenzen von 2,5 bis 20 Hz, ohne dass es zu übermäßigem Überschwappen des Isooctans durch die oszillierende Bewegung kam.

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Atmosphäre wurden gezielt drei verschiedene Gase bzw. Gasgemische bei Raumtemperatur ($21,5 \pm 2 \text{ °C}$) kontinuierlich in die Versuchskammer geleitet: Trockener Stickstoff ($\text{RH} \leq 0,1 \%$), trockene Luft ($\text{RH} \leq 0,1 \%$) und feuchte Luft ($\text{RH} 45 \pm 2 \%$). Feuchtigkeit und Temperatur wurden hierbei mit Hilfe eines kombinierten Sensors vom Typ KFS140 (Fa. B+B Thermo-Technik GmbH, Donaueschingen, Deutschland) ermittelt. Eine Übersicht der Versuchsbedingungen und eine schematische Darstellung der Modellexperimente sind in Abbildung 3.7 zusammengestellt.

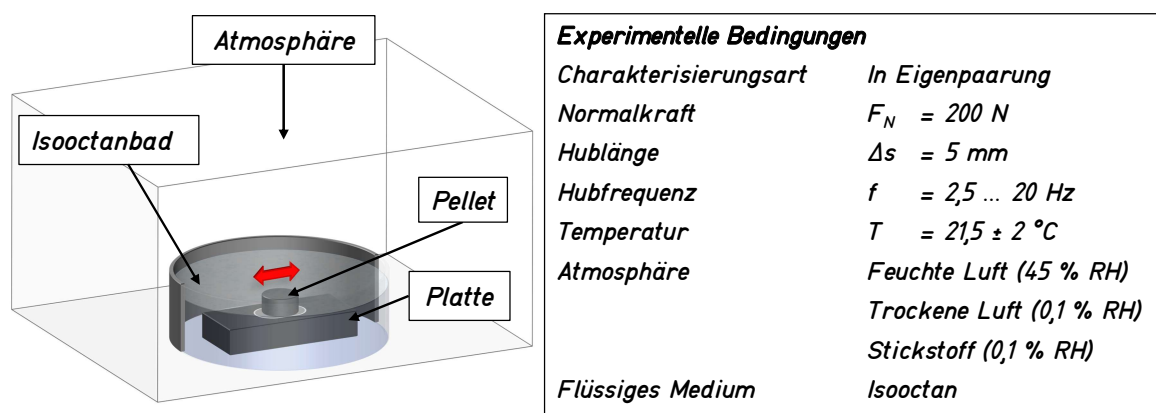


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Modellexperimente und die gewählten Standardversuchsbedingungen [78].

3.3.2 Versuchsprogramme

Einzel frequenzversuche

Mit diesem Versuchsprogramm wurde das Verhalten der Reibpaarungen für zeitlich konstante kinematische Bedingungen untersucht. Die tribologische Charakterisierung erfolgte mit einer konstanten Hubfrequenz über den gesamten zurückzulegenden Gleitweg. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kombinationen so gewählt, dass stets eine fixe Versuchsdauer von 330 min resultierte. Tabelle 3.4 zeigt die Übersicht der Versuchsparameter für die durchgeführten Einzel frequenzversuche.

Tabelle 3.4: Versuchsparameter der Einzelfrequenzversuche.

<i>Hubfrequenz</i>	<i>Gleitweg</i>	<i>Versuchsdauer</i>
2,5 Hz	500 m	330 min
5 Hz	1000 m	330 min
10 Hz	2000 m	330 min
20 Hz	4000 m	330 min

Multifrequenzversuche

Ein weiteres Versuchsprogramm wurde vor dem Hintergrund der möglichen Anwendung keramischer Bauteile in Hochdruckpumpen für die Benzindirekteinspritzung gewählt. Komponenten in solchen Pumpen unterliegen von der Motordrehzahl abhängigen transienten Belastungen und Relativgeschwindigkeiten, welche sich nicht in Versuchen mit konstanter Frequenz widerspiegeln. Bei Verwendung des Multifrequenzversuchsprogrammes wurde daher von der jeweiligen Reibpaarung zunächst ein Gleitweg von 700 m bei einer Frequenz von 20 Hz zurückgelegt ($t \approx 58$ min). Im Anschluss wurde die Frequenz in einem ersten Schritt auf 15 Hz und im Weiteren sukzessive jeweils um $\Delta f = 2,5$ Hz bis auf eine minimale Frequenz von $f = 2,5$ Hz reduziert, wobei jede diskrete Frequenzstufe für 50 min gehalten wurde (vgl. Abbildung 3.8).

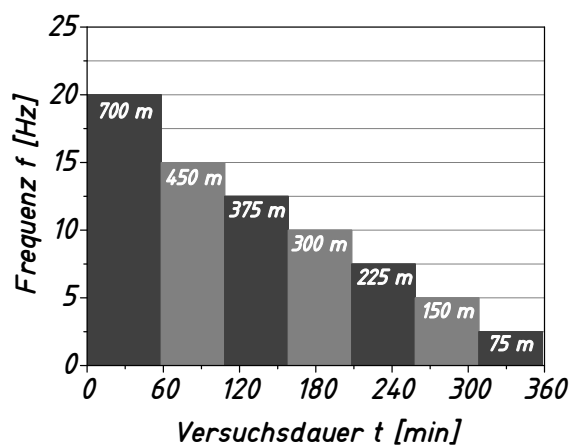


Abbildung 3.8: Ablaufschema der Multifrequenzversuche.

3.4 Nachuntersuchungen

Nach erfolgter tribologischer Charakterisierung wurden die beanspruchten Probenoberflächen untersucht. Die entsprechenden Methoden werden im Folgenden näher beschrieben.

Verschleißbestimmung

Über eine *ex-situ* Charakterisierung der beanspruchten Plattenoberflächen wurden Informationen über den tribologisch induzierten Materialverlust gesammelt. Dazu wurden mit Hilfe des SensoFar 3D-Profilometers bis zu 15 Bilder der einzelnen Verschleißspuren aufgenommen und zusammengesetzt (englisch: *stitching*). So konnten Profile in x- und y-Richtung, d.h. in Versuchsrichtung und senkrecht dazu erfasst und anschließend ausgewertet werden. Der Tatsache geschuldet, dass die Absolutwerte des Verschleißes teilweise in derselben Größenordnung lagen, wie die Abweichungen der eingestellten Ebenheit der Probenoberflächen vor der tribologischen Charakterisierung, war eine Auswertung mit Bezug auf ein fiktives, perfekt ebenes Ausgangsniveau nicht zufriedenstellend.

Um möglichst exakte Werte der Verschleißbeträge zu errechnen, wurden daher aus den 3D-Daten der FRT-Messungen, welche vor dem Versuch zur Kontrolle der Topographie der Proben gemacht wurden (vgl. Abschnitt 3.1.2), Profile an der näherungsweise Position der entstandenen Verschleißspur extrahiert und den entsprechenden verschlissenen Oberflächen zugeordnet. Abbildung 3.9 zeigt exemplarisch die Gegenüberstellung zweier 2D-Profile einer Keramikplatte, gemessen vor und nach Durchführung des Triboexperiments. Mit Hilfe eines Matlab-Skriptes wurde die als schraffierte Fläche visualisierte Änderung der Topographie ermittelt und auf die Messstrecke normiert, so dass der Verschleiß für alle vermessenen Proben vergleichbar mit einer äquivalenten linearen Verschleißtiefe angegeben werden konnte. Die im Ergebnisteil präsentierten Verschleißauswertungen basieren dabei auf zusammengesetzten Bildern der Verschleißspuren, welche quer zur Gleitrichtung aufgenommen wurden.

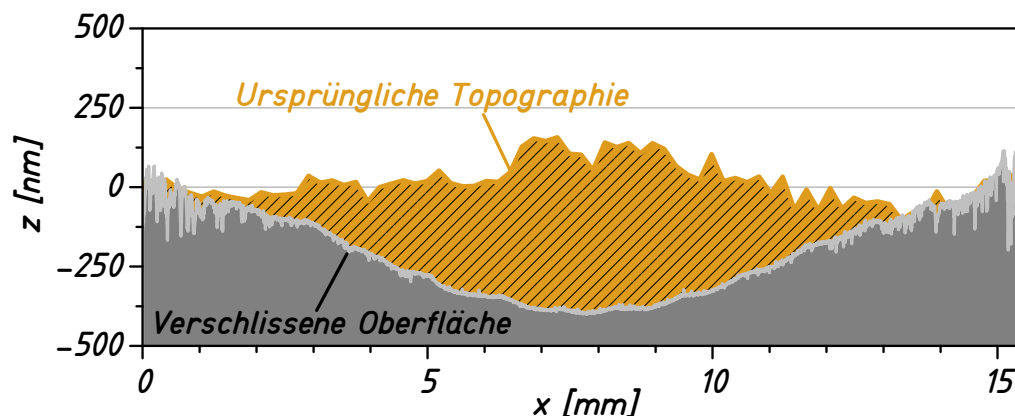


Abbildung 3.9: Zur Verschleißbestimmung überlagerte 2D-Profile, hier: gemessen entlang der Gleitrichtung. Die schraffierte Fläche entspricht näherungsweise dem Materialabtrag durch die Beanspruchung im Triboexperiment.

Da im Falle der Pellets nach dem Versuch keine unverschlossene Fläche als Referenz herangezogen werden konnte und die Verschleißmengen für eine gravimetrische Auswertung zu gering waren, konnte der pelletseitige Verschleiß in den Versuchsreihen nicht quantifiziert werden.

Oberflächenrauheiten

Verschlossene Pellets, als auch Platten wurden nach den Versuchen mit dem Hommel Tastschnittgerät erneut vermessen. Die Geräteeinstellungen entsprachen den bereits in Kapitel 3.1.2 beschriebenen. Die Messungen zur Nachuntersuchung wurden jeweils in Gleitrichtung als auch 90° versetzt dazu, mittig an drei, etwa 1,5 mm zueinander versetzten Stellen der beanspruchten Flächen durchgeführt. Anschließend wurde für jede Probe und Messrichtung der Mittelwert der Rauheitskennwerte aus den jeweiligen drei Profilen gebildet.

Zudem wurden die Oberflächen ausgewählter Proben zusätzlich mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (englisch: *atomic force microscope*, kurz *AFM*) vom Typ XE7 (Fa. Park System, Suwon, Korea) vermessen. Dabei wurden Aufnahmen mit einem Messbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}$ und $90 \times 90 \mu\text{m}$ gemacht.

Bildgebende und chemische Analysen

Beanspruchte Oberflächen und entstandene Verschleißpartikel wurden unter Zuhilfenahme eines Digitalmikroskops vom Typ VHX-600 (Fa. Keyence, Osaka, Japan) und des bereits beschriebenen SensoFar-Digitalmikroskops untersucht. Zudem wurden Proben rasterelektronenmikroskopisch analysiert. Es wurden zum einen Aufnah-

men der Oberflächen und Verschleißpartikel gemacht, zum anderen chemische Analysen mittels EDX-Mapping oder Punktscans durchgeführt. Eingesetzt wurden dazu drei Mikroskope: Ein Helios NanoLab DualBeam 650 sowie ein Nova NanoSEM 450 (beide Fa. FEI, Hillsboro, Oregon, USA) und ein XL30S (Fa. Philips, Amsterdam, Niederlande).

Des Weiteren wurden an verschiedenen Proben mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: *X-ray photoelectron spectroscopy*, kurz *XPS*) und zwischengeschalteten Sputter-Vorgängen mit Argonionen Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung ermittelt. Es wurde dazu ein XPS-Spektrometer vom Typ PHI 5000 Versaprobe II (Fa. ULVAC-PHI, Japan) verwendet.

4 Ergebnisse

Der Ergebnisteil dieser Arbeit ist unterteilt in drei Abschnitte. Zunächst sind in Kapitel 4.1 die aus den Hartbearbeitungsschritten resultierenden Oberflächeneigenschaften der Keramiken zusammengefasst. In Kapitel 4.2 werden anschließend die Ergebnisse der tribologischen Charakterisierungen, d.h. gemessene Reib- und Verschleißwerte der Keramiken vorgestellt. Abschließend werden in Kapitel 4.3 die Resultate der an den beanspruchten Wirkflächen durchgeführten Nachuntersuchungen präsentiert.

4.1 Oberflächen nach Hartbearbeitung

Das Feinschleifen des Probenmaterials führte trotz größter Sorgfalt bei der Durchführung zu unterschiedlichen Resultaten für die verschiedenen Keramiken hinsichtlich der Ebenheit und Rauheit der Oberflächen (Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2). In Abbildung 4.1 sind die gemittelten Spannweiten für abgeleitete Profile der geschliffenen Oberflächen in Gleitrichtung (x) und senkrecht dazu (y) dargestellt, was als Maß für die Unebenheit der tribologischen Wirkflächen betrachtet werden kann.

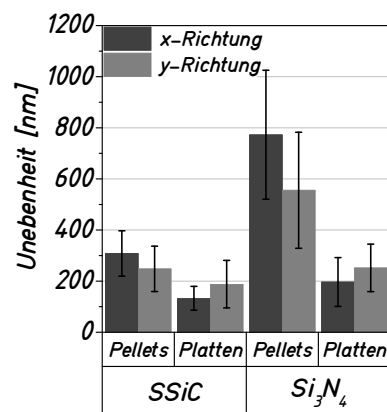


Abbildung 4.1: Unebenheit der Wirkflächen, gemessen in Gleitrichtung (x) und senkrecht dazu (y).

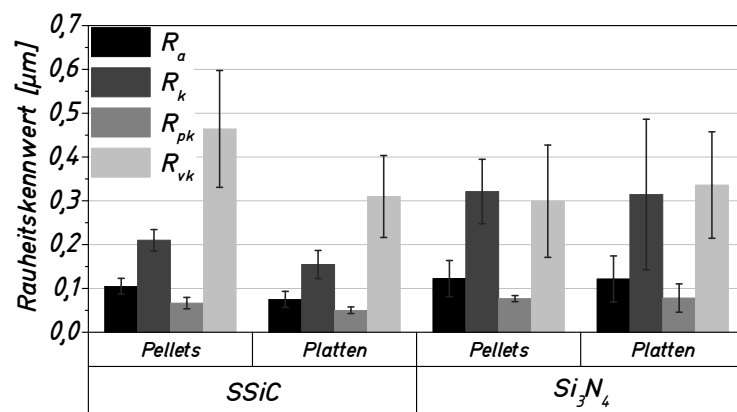


Abbildung 4.2: Rauheitskennwerte der feingeschliffenen SSiC- und Si₃N₄-Oberflächen.

Die Auswertung erfolgte nach dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Vorgehen. Das Diagramm zeigt, dass vor allem das Schleifen der Pellets zu unerwünschten Abweichungen in der Ebenheit führte. Die größten Unebenheiten bzw. Verrundungen weisen die Oberflächen der Pellets aus Siliciumnitrid auf, mit einem Mittelwert von rund

770 nm in x-Richtung und 560 nm in y-Richtung. Im Vergleich dazu ließen sich Pellets aus dem spröderen Siliciumcarbid mit deutlich höherer Formtreue schleifen, was in einer mittleren Unebenheit von 310 nm in x-Richtung und 250 nm in y-Richtung resultierte.

Die Auswertung der Plattentopographien ergab generell niedrigere Mittelwerte der Unebenheiten: Im Falle des SSiC 130 nm in x-Richtung und 190 nm in y-Richtung, für Si_3N_4 200 nm in x-Richtung und 250 nm in y-Richtung.

Einige der über das Tastschnittverfahren ermittelten Rauheitskennwerte der feingeschliffenen Keramikoberflächen sind in Abbildung 4.2 zusammengestellt. Der mittlere R_a -Wert der SSiC-Oberflächen beträgt $R_a = 0,08 \mu\text{m}$ für die Wirkfläche der Platten, auf den entsprechenden Pelletoberflächen ergab sich ein Mittelwert von $R_a = 0,11 \mu\text{m}$. Der ermittelte Wert für die Siliciumnitridproben liegt, unabhängig von der Probengeometrie, geringfügig höher bei $R_a = 0,12 \mu\text{m}$. Da der R_a -Wert alleine für die Beurteilung von keramischen Oberflächen nur bedingt geeignet ist, sind in Abbildung 4.2 zusätzlich die gemittelten Werte der Kernrauhtiefe R_k , reduzierten Spitzenhöhe R_{pk} und reduzierten Riefentiefe R_{vk} aufgeführt. Insbesondere die Betrachtung der R_k -Mittelwerte macht deutlich, dass die Schleifbearbeitung für die beiden Keramiken zu unterschiedlichen Oberflächentopographien geführt haben muss: Für SSiC liegt der Wert bei $R_k \approx 0,15 \mu\text{m}$ für die Plattengeometrie bzw. $R_k \approx 0,21 \mu\text{m}$ im Falle der Pelletoberflächen. Dahingegen liegt der ermittelte Wert für Si_3N_4 deutlich höher bei $R_k \approx 0,32 \mu\text{m}$, unabhängig von der Probengeometrie.

Abbildung 4.3 zeigt REM-Aufnahmen geschliffener Oberflächen. Für SSiC (Abbildung 4.3a) lassen sich neben zerklüfteten Bereichen auch näherungsweise vertikal verlaufende Riefen auf plateauartig wirkenden Anteilen der Oberfläche erkennen. Zudem sind vereinzelte schwarz erscheinende Bereiche, mit einer Größe von etwa

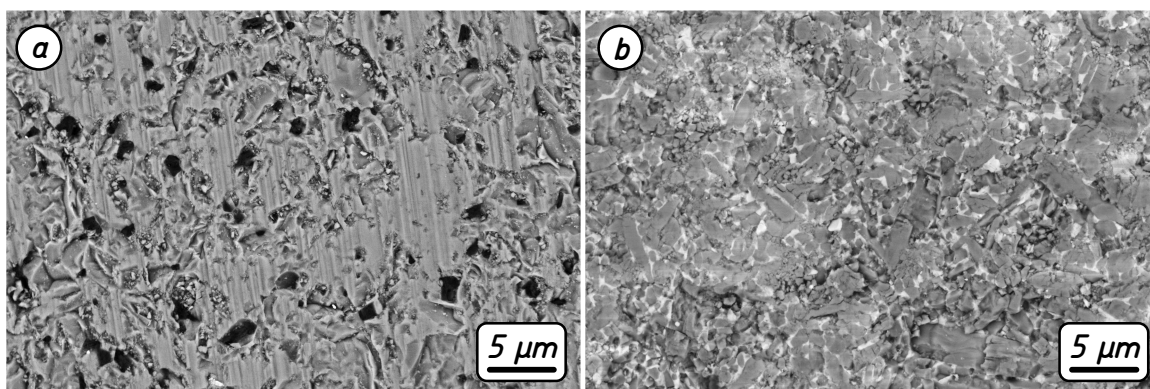


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von feingeschliffenem (a) SSiC und (b) Si_3N_4 .

2 – 3 μm , zu sehen. Die REM-Aufnahme der Si_3N_4 -Oberfläche (Abbildung 4.3b) weist hingegen keine klar der Schleifbearbeitung zuzuordnenden Spuren auf und erscheint insgesamt zerklüfteter.

Abbildung 4.4 zeigt AFM-Messungen der feingeschliffenen Keramikoberflächen. Im Gegensatz zu den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.4 zeigen die Messungen im direkten Vergleich ähnliche Topographien für SSiC und Si_3N_4 , so sind in beiden Fällen gleichermaßen die Riefen der Schleifbearbeitung zu erkennen.

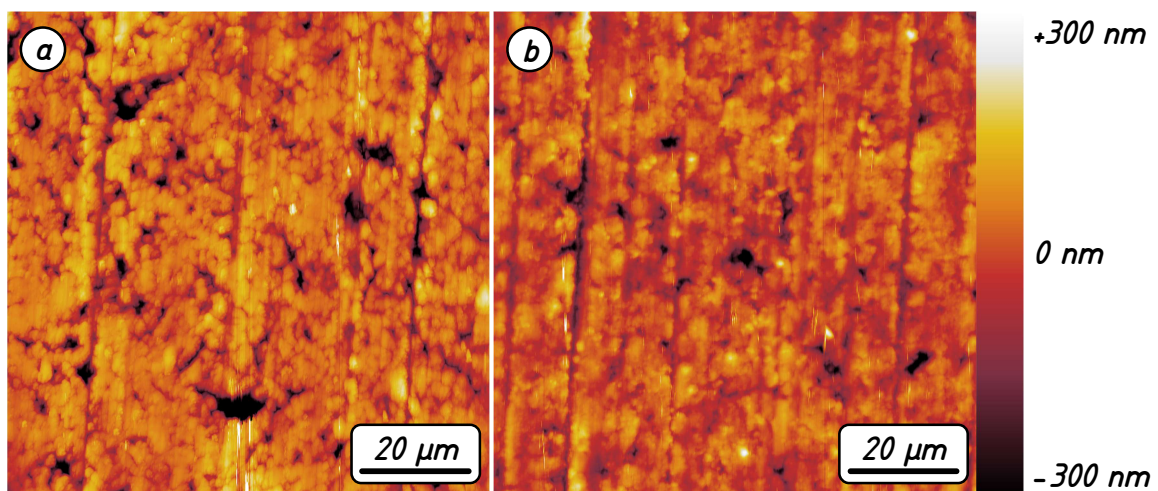


Abbildung 4.4: AFM-Messungen von feingeschliffenem (a) SSiC und (b) Si_3N_4 . Der Maßstab gilt für beide Abbildungen gleichermaßen.

Für feingeschliffene Probenoberflächen beider Keramiken wurden jeweils XPS-Tiefenprofile ermittelt, als Referenz für Vergleiche mit Messungen von beanspruchten Wirkflächen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Für SSiC fällt die Sauerstoffkonzentration innerhalb der ersten 15 nm auf unter 5 % ab und die Zusammensetzung entspricht der nominellen des SSiC, unter Berücksichtigung des freien

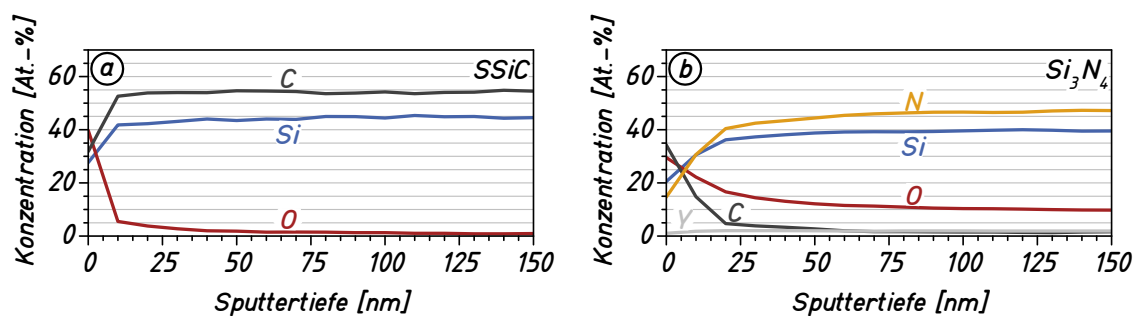


Abbildung 4.5: XPS-Tiefenprofile von feingeschliffenem (a) SSiC und (b) Si_3N_4 .

Kohlenstoffes, der als Sinteradditiv zugesetzt wurde. Durch den Einsatz von Yttriumoxid als Sinteradditiv im Falle des Si_3N_4 , sind neben Silicium und Stickstoff selbst in tieferen Messungen nach über 100 nm abgetragenen Material Sauerstoffkonzentrationen von über 10 % und eine näherungsweise konstante Yttriumkonzentration von $\sim 2\%$ zu finden. In den ersten 25 nm wurden zudem Kohlenstoffkonzentrationen zwischen 5 und 35 % auf der Oberfläche nachgewiesen.

4.2 Tribologische Charakterisierung

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wurden die Keramiken mit Hilfe eines Modelltribometers in Eigenpaarung getestet, unter Verwendung verschiedener Versuchsprogramme. Die Ergebnisse dieser tribologischen Charakterisierung werden im Folgenden nach Material zusammengefasst aufgeführt, im Anschluss werden die Reibzahlverläufe für Experimente mit lasertexturierten Proben vorgestellt.

Sämtliche zugrundeliegenden Triboexperimente wurden reproduziert, d.h. durch zwei oder mehr separate Versuche mit nominell gleichen Bedingungen und vorher unbeutzten, entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3.1.2 präparierten Proben bestätigt. Ausnahmen sind im Text entsprechend ausgewiesen.

4.2.1 Reibung

4.2.1.1 Siliciumcarbid

An dieser Stelle sollen zunächst die Ergebnisse für Siliciumcarbid bezüglich der Reibung aus den Versuchsreihen mit konstanten Hubfrequenzen vorgestellt werden, anschließend die Resultate der Versuchsreihen mit transienten Bedingungen.

Konstante Hubfrequenzen

Der Einfluss der Hubfrequenz auf die Reibung wurde im Rahmen dieser Arbeit für verschiedene atmosphärische Bedingungen untersucht. Abbildung 4.6 zeigt Ergebnisse für Experimente, in welchen kontinuierlich mit Feuchtigkeit behaftete Luft ($\text{RH } 45 \pm 2\%$ bei $21,5 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) in die Versuchskammer eingeleitet wurde. Aufgetragen sind für die unterschiedlichen Hubfrequenzen aufgezeichneten Verläufe des Reibkoeffizienten über die Versuchsdauer (Abbildung 4.6a), sowie Reibzahlverläufe mehrerer Versuche unter nominell identischen Bedingungen (Abbildung 4.6b).

Die Reibzahlverläufe nahezu aller Experimente für SSiC, die in feuchter Luft durchgeführt worden sind, sind von wiederkehrend auftretenden Reibzahlspitzen und zum

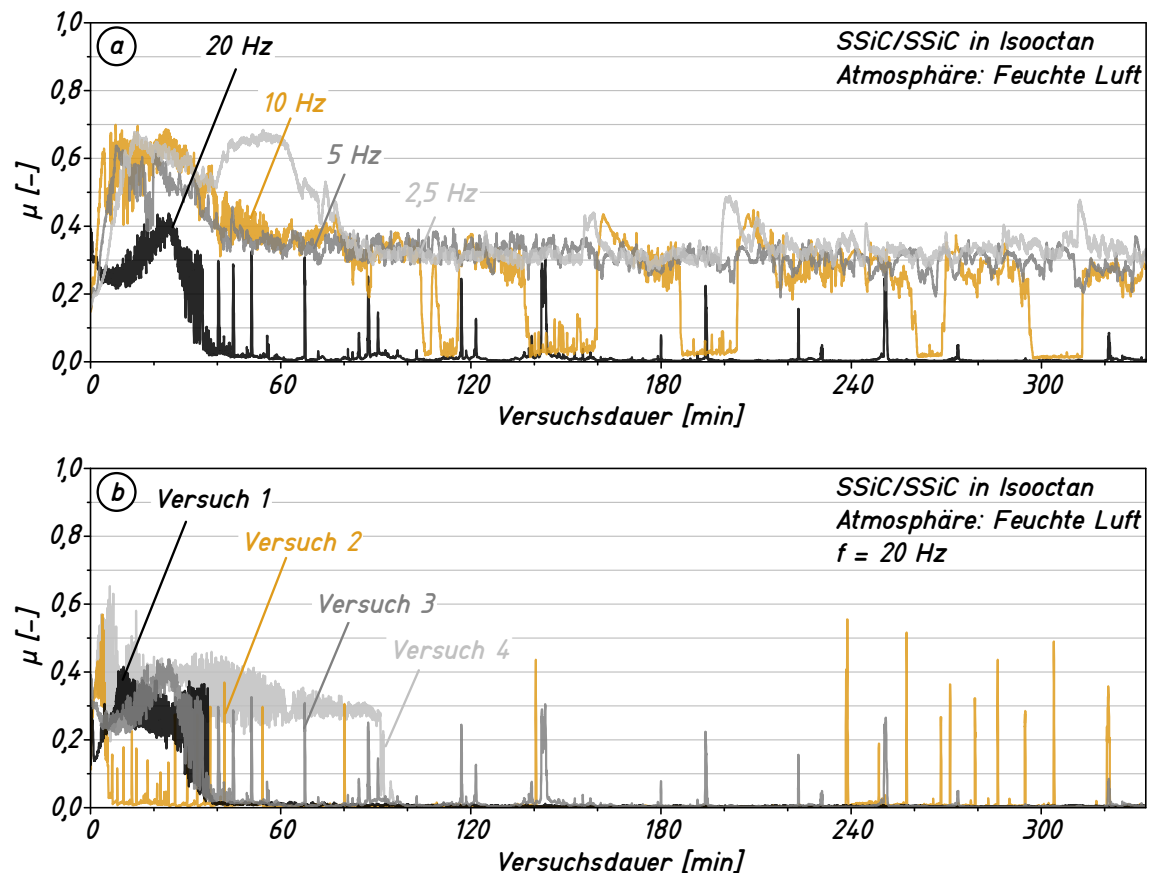


Abbildung 4.6: Reibzahlverläufe für SSiC-Eigenpaarungen in Isooctan, getestet in feuchter Luft (RH $45 \pm 2\%$ bei $21,5 \pm 2^\circ\text{C}$). In (a) für unterschiedliche Hubfrequenzen, (b) zeigt exemplarische Reibzahlverläufe aus Experimente mit nominell identischen Versuchsbedingungen ($f = 20$ Hz).

Teil stark schwankenden Werten geprägt (Abbildung 4.6). Der Reibkoeffizient zu Beginn aller Versuche beträgt bei Einsetzen der Relativbewegung $\mu = 0,12 - 0,16$ und steigt daraufhin unterschiedlich an. Dabei unterliegen die zeitliche Ausdehnung und der absolute Betrag dieses Anstieges auch bei nominell gleichen Bedingungen zum Teil starken Schwankungen (vgl. Abbildung 4.6b), so dass es frequenzübergreifend in den Experimenten zu maximalen Reibzahlen von $\mu \approx 0,40 - 0,75$ kommen kann. Nach einer gewissen Verweildauer auf hohem Reibungsniveau kommt es zu einem Abfallen des Reibkoeffizienten. Erst nach dieser — für jeden Versuch individuellen — Einlaufphase lassen sich systematische Unterschiede in Abhängigkeit der Hubfrequenz beschreiben.

In durchgeführten Experimenten mit einer Frequenz von $f = 2,5$ Hz stieg der Reibkoeffizient vom initialen Wert $\mu \approx 0,15$ in der Regel innerhalb der ersten 15 min ($\cong 20$ m Gleitweg) auf schwankende Werte von $\mu \approx 0,60 \pm 0,10$ an. In dem in Abbildung 4.6a gezeigten Verlauf ist bei einer Testlaufzeit von 80 – 90 min das Abfallen

des Reibkoeffizienten auf einen Wert von $\mu \approx 0,35 \pm 0,05$ zu beobachten, welcher über die restliche Laufzeit des Experiments als quasistationär angesehen werden kann.

Qualitativ sehr ähnlich liefen die Experimente mit einer Hubfrequenz von $f = 5$ Hz ab. Auch hier zeigt der exemplarische Verlauf in Abbildung 4.6a einen Anstieg auf schwankende Reibwerte ($\mu \approx 0,50 \pm 0,10$) mit einem anschließenden Abfall, in diesem Fall nach einer Laufzeit von etwa 45 min. Daraufhin zeigt sich die Reibung unverändert bis zum Ende des Experiments mit $\mu \approx 0,30 \pm 0,05$.

Während der Untersuchungen mit höheren Frequenzen traten nach der bereits beschriebenen Einlaufphase signifikant abweichende Effekte auf. So zeigt der in Abbildung 4.6a dargestellte Reibzahlverlauf für eine Frequenz von $f = 10$ Hz nach einer Versuchsdauer von ~ 105 min ($\triangleq 630$ m Gleitweg) einen ersten plötzlichen Abfall des Reibkoeffizienten auf $\mu \approx 0,015$, d.h. auf einen Wert, der um eine Größenordnung kleiner ist, als der initiale Wert zu Beginn des Versuches. Nach einer Verweildauer von etwa 10 min steigt der Wert binnen weniger Sekunden wieder auf das vorangegangene, um den Faktor 20 höhere Niveau von $\mu \approx 0,30$ an. Im weiteren Verlauf kommt es wiederholt zu diesen Wechseln zwischen Hoch- und Tieflage des Reibkoeffizienten, mit variierenden Verweildauern in den jeweiligen Zuständen. Zum Versuchsende befindet sich das System in einer Reibungshochlage und der Reibkoeffizient beträgt $\mu \approx 0,25 \pm 0,05$.

Für eine Hubfrequenz von $f = 20$ Hz scheint das System nach abgeschlossener Einlaufphase stabiler in der Reibungstieflage zu operieren. Im dargestellten Verlauf (Abbildung 4.6a) wird ein Reibkoeffizient von $\mu = 0,005$ erstmalig nach einer Laufzeit von ~ 65 min ($\triangleq 780$ m Gleitweg) unterschritten, im weiteren Verlauf sind regelmäßig Reibkoeffizienten von $\mu < 0,003$ zu beobachten. Zwischenzeitlich traten wiederkehrend Reibzahlspitzen und mehrfach über mehrere Minuten erhöhte Reibzahlwerte von bis zu $\mu = 0,012$ in den Experimenten auf. Sowohl die Zeit bis zum Erreichen der Reibungstieflage, als auch die Häufigkeit und Ausprägung von Störungen der Reibungstieflage variierten allerdings stark von Experiment zu Experiment (Abbildung 4.6b). Es wird deutlich, dass in einigen Experimenten nach einmaligem Erreichen des Zustandes niedriger Reibung keinerlei Reibzahlspitzen zu beobachten waren (Abbildung 4.6b, schwarzer und hellgrauer Verlauf).

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zum Einfluss der Hubfrequenz auf die Reibung in einer nominell wasserfreien Atmosphäre sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Der Versuchskammer wurde während dieser Experimente kontinuierlich trockene Luft (RH 0,1 % bei $21,5 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) zugeführt.

Allen in dieser Atmosphäre für SSiC/SSiC-Reibpaarungen aufgezeichneten Reibzahlverläufen gemein ist, dass nur wenige, schwach ausgeprägte Reibzahlspitzen auftreten. Änderungen des Reibkoeffizienten erfolgen in aller Regel über deutlich längere Zeiträume als es für die Experimente in feuchter Atmosphäre der Fall ist. Der Reibwert beträgt in allen Experimenten während dem Zurücklegen der ersten rund zehn Meter Gleitweg frequenzunabhängig $\mu \approx 0,12$.

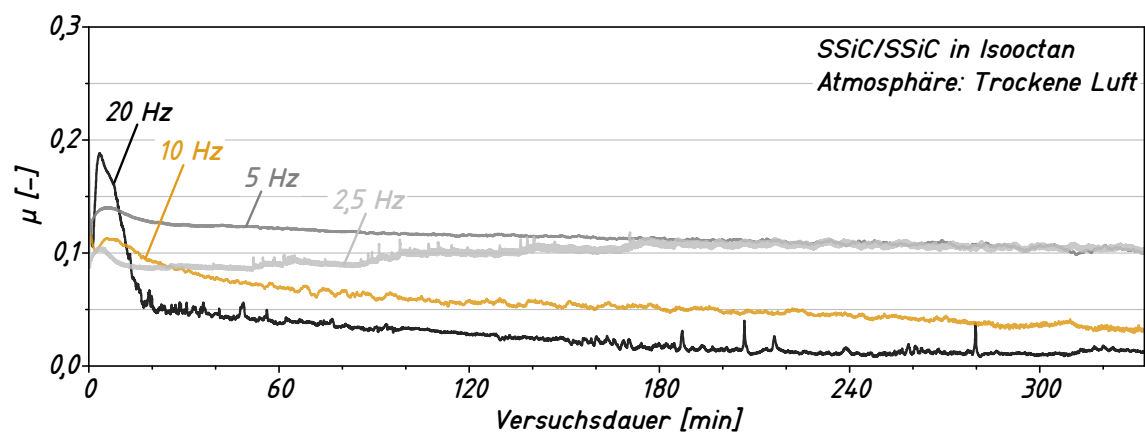


Abbildung 4.7: Wie Abbildung 4.6a, aber Versuche in trockener Luft (RH 0,1 % bei $21,5 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt.

Für eine Hubfrequenz von $f = 2,5 \text{ Hz}$ zeigt sich ein leichter Anstieg der Reibung über die Versuchsdauer, wodurch der Reibkoeffizient im Laufe des Experiments von minimalen Werten von $\mu \approx 0,09$ nach etwa 15 min Versuchsdauer auf finale Maximalwerte von $\mu \approx 0,11$ ansteigt.

Ein leichtes Abfallen hingegen zeigt der Verlauf für Experimente mit einer Hubfrequenz von $f = 5 \text{ Hz}$: Nach einer Einlaufphase, in denen in einzelnen Versuchen Reibkoeffizienten von bis zu $\mu = 0,26$ gemessen wurden, erreicht der Reibkoeffizient im Allgemeinen nach etwa 100 m Gleitweg zunächst Werte von $\mu \approx 0,12 - 0,13$ und sinkt anschließend kontinuierlich auf finale, quasistationäre Werte von $\mu \approx 0,10$ ab. Diese Beobachtungen decken sich qualitativ für die Versuche mit Hubfrequenzen von $f = 10$ und $f = 20 \text{ Hz}$. Der hauptsächliche Unterschied liegt in den finalen Reibwerten die im Laufe der Experimente erreicht werden: Für eine Hubfrequenz von

$f = 10$ Hz ergeben sich Werte von $\mu = 0,03 - 0,05$, bei einer Frequenz von $f = 20$ Hz beträgt der Reibwert am Ende der Versuche $\mu \approx 0,012$.

In weiteren Experimenten wurde das tribologische Verhalten der SSiC-Selbstpaarung unter einer nominell wasser- und sauerstofffreien Atmosphäre untersucht. Die Umgebungsbedingungen wurden hierbei durch das kontinuierliche Einleiten von trockenem Stickstoff (RH 0,1 % bei $21,5 \pm 2$ °C) in die Kammer des Tribometers erreicht. Die Experimente wurden mit einer Hubfrequenz von $f = 20$ Hz durchgeführt; zwei exemplarische Reibzahlverläufe sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Verläufe zeigen ein erstes, gleichmäßiges Absinken des Reibkoeffizienten von initial $\mu \approx 0,12$ auf etwa 0,025 während der ersten rund 190 Meter Gleitweg des Experimentes. Daran an schließt eine Phase mit leicht negativer Steigung, welche in den einzelnen Experimenten unterschiedlich lang andauerte (zwischen 800 und 3200 m Gleitweg) und in drei von vier Experimenten letztendlich in einem quasistationären Reibkoeffizienten von $\mu < 0,003$ resultierte. Die mit „Störung“ gekennzeichnete Reibzahlüberhöhung für den in schwarz dargestellten Verlauf wurde ausgelöst durch eine im laufenden Betrieb durchgeführte Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Kraftmessdose. Es zeigten sich keine nennenswerten Reibzahlpeaks in den Experimenten in Stickstoffatmosphäre.

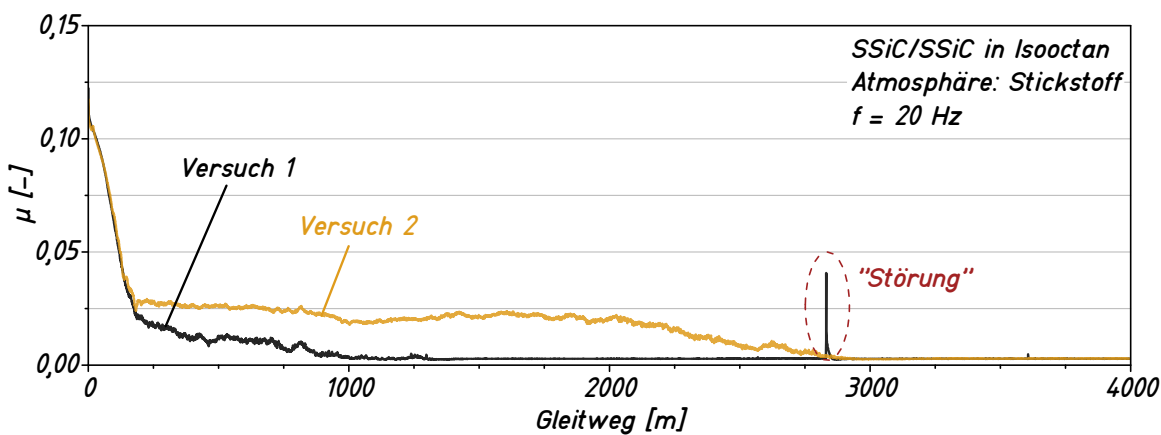


Abbildung 4.8: Reibzahlverläufe für SSiC, getestet mit $f = 20$ Hz. Atmosphäre: Stickstoff.

Alle bisher präsentierten Ergebnisse wurden in Experimenten unter technisch reiner Isooctan Tauchbadschmierung gemessen. In einem Versuch, den Einfluss einer oberflächenaktiven Substanz auf das Reibverhalten des SSiC zu untersuchen, wurde das Isooctan gezielt mit AOT (Beschreibung siehe Kapitel 3.1.3) versetzt. Die Atmo-

sphäre wurde während dieser Experimente mit feuchter Luft eingestellt und die Hubfrequenz mit $f = 10$ Hz gewählt. Die entsprechenden Reibzahlverläufe sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

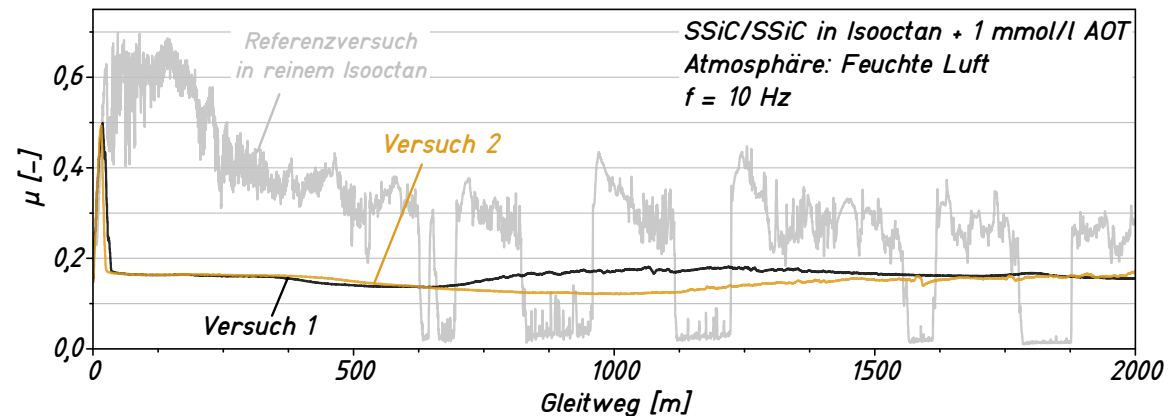


Abbildung 4.9: Reibzahlverläufe für SSiC in mit AOT-versetztem Isooctan und Referenzversuch in reinem Isooctan, getestet mit $f = 10$ Hz. Atmosphäre: Feuchte Luft.

Es ist zu sehen, dass der Reibkoeffizient zunächst in beiden Fällen während der ersten ~ 30 Meter Gleitweg auf einen Wert von $\mu \approx 0,50$ ansteigt und anschließend auf einen Wert von $\mu \approx 0,16$ abfällt. Darauf folgt ein gleichmäßiger Abfall, der je nach Experiment unterschiedlich lang andauerte, auf bis zu $\mu \approx 0,12$ und ein erneuter Anstieg auf einen finalen, quasistationären Reibwert von $\mu \approx 0,16$. Außer der Reibungsüberhöhung während des Zurücklegens der ersten Meter, wurden in diesen Experimenten keine signifikanten Reibzahlspitzen beobachtet, im Gegensatz zu identischen Versuchsparametern in technisch reinem Isooctan.

Transiente Hubfrequenzen

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Verhalten der Gleitpaarungen unter sich ändernden kinematischen Bedingungen untersucht. Die Beschreibung des verwendeten Versuchsprogramms ist in Kapitel 3.3.2 nachzulesen.

In Abbildung 4.10 sind exemplarisch die Reibzahlverläufe zweier Experimente bei nominell gleichen Bedingungen (SSiC-Eigenpaarung, Atmosphäre: Feuchte Luft) über die Versuchslaufzeit aufgetragen. Generell konnte beobachtet werden, dass die Ergebnisse für diese Art von Experiment unüblich starker Streuung unterliegen — ausgenommen der qualitative Verlauf der initialen 20 Hz Frequenzstufe. So wurden beispielsweise, außer für die Frequenzstufe $f = 2,5$ Hz, für alle Hubfrequenzen

zumindest kurzzeitig Reibkoeffizienten von $\mu < 0,003$ beobachtet, während von einem zum nächsten Experiment für die gleichen Bedingungen Reibkoeffizienten von $\mu = 0,40 - 0,70$ auftreten konnten. Spontane Wechsel der Reibzahl von Hoch- in Tieflagen und umgekehrt erfolgten dabei sowohl im Zuge eines Frequenzwechsels, als auch innerhalb einer Frequenzstufe.

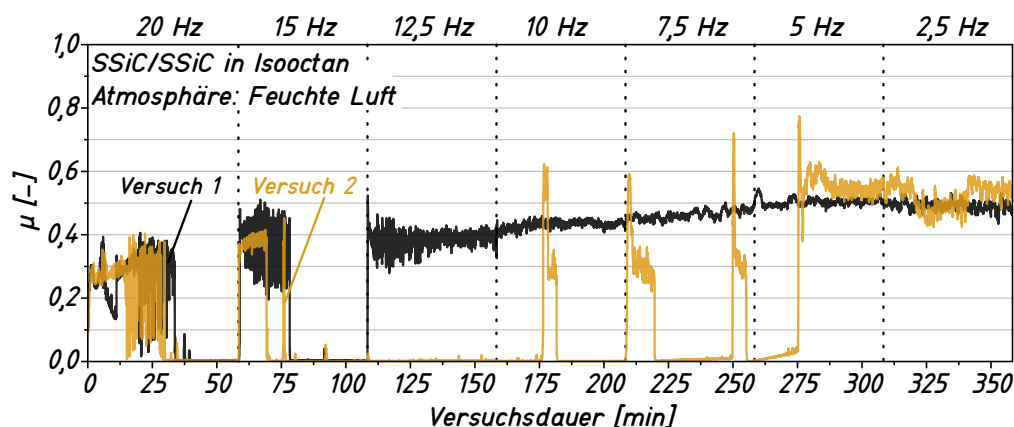


Abbildung 4.10: Reibzahlverläufe für SSiC in Eigenpaarung, getestet mit sich ändernden Hubfrequenzen. Atmosphäre: Feuchte Luft (RH $45 \pm 2\%$ bei $21,5 \pm 2\text{ °C}$).

Dieses Verhalten ist in den exemplarischen Reibzahlverläufen in Abbildung 4.10 deutlich zu erkennen: Die Systeme operieren in beiden dargestellten Fällen zum Ende des $f = 20\text{ Hz}$ Abschnitts nahezu reibungsfrei ($\mu < 0,005$), bei Änderung der Hubfrequenz auf $f = 15\text{ Hz}$ steigt die Reibung spontan um einen Faktor 80 auf $\mu \approx 0,40$ an und fällt im weiteren Verlauf nach 10 bzw. 20 min wieder ab. Eine Änderung der Hubfrequenz von $f = 15\text{ Hz}$ auf $f = 12,5\text{ Hz}$ bringt für das in Gelb dargestellte Experiment keinen Wechsel der Reibzahl aus der Tieflage in die Hochlage mit sich und das System zeigt weiterhin sehr niedrige Reibkoeffizienten mit Minimalwerten von $\mu = 0,001$. Der in schwarz dargestellte Reibzahlverlauf hingegen zeigt für die gleiche Frequenzänderung einen erneuten Wechsel in die Reibungshochlage und verbleibt in dieser für die restliche Laufzeit des Experiments.

In Versuchen, in denen das System überwiegend in der Reibungshochlage operierte, konnte ein genereller Trend von steigenden mittleren Reibkoeffizienten mit abnehmender Hubfrequenz beobachtet werden (vgl. schwarzer Verlauf in Abbildung 4.10, Frequenzbereich 12,5 bis 2,5 Hz).

Mit dem selben Versuchsprogramm wurde das System auch in trockener Luft charakterisiert. Im Gegensatz zu den Versuchen in feuchter Atmosphäre zeichnen sich

die Experimente dieser Versuchsreihe durch eine deutlich geringfügigere Streuung und damit hohe Reproduzierbarkeit aus (Abbildung 4.11).

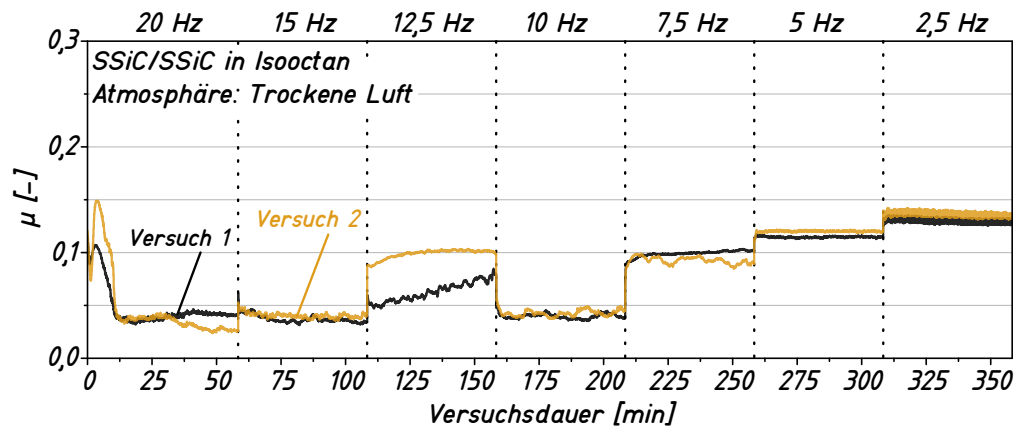


Abbildung 4.11: Wie Abbildung 4.10, aber Experimente in trockener Luft durchgeführt.

Der Reibkoeffizient für beide in Abbildung 4.11 dargestellten Verläufe beträgt nach einer etwa zehnminütigen Einlaufphase $\mu \approx 0,04$. Eine signifikante Änderung der Reibung findet nur bei Frequenzänderungen statt, so dass die Reibzahl im Laufe der Experimente von $\mu \approx 0,04$ bei 20 Hz bis zu finalen Werten von $\mu \approx 0,14$ bei 2,5 Hz in diskreten Schritten gleichmäßig ansteigt. Einzige Ausnahme stellt hier die Phase der Experimente mit einer Hubfrequenz von $f = 12,5$ Hz dar, während der es zu Reibzahlen von 0,07 bis 0,10 kommt, wobei die Reibung mit dem Übergang zur nächstniedrigeren Frequenzstufe ($f = 10$ Hz) auf $\mu \approx 0,04$ abfällt.

4.2.1.2 Siliciumnitrid

Auch die Untersuchungen zur Reibung von Siliciumnitrid in Eigenpaarung wurden mittels Einzelfrequenzversuchen und Multifrequenzversuchen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Konstante Hubfrequenzen

In Abbildung 4.12 sind exemplarische Reibzahlverläufe für Experimente mit unterschiedlichen Hubfrequenzen abgebildet, die Atmosphäre wurde während der Versuche durch kontinuierliches Zuführen von feuchter Luft konditioniert. Gegensätzlich zu den Beobachtungen für Siliciumcarbid (vgl. Abbildung 4.6), zeigen die Reibzahlverläufe für Siliciumnitrid in feuchter Atmosphäre keine ausgeprägten Reibzahlspitzen und Veränderungen des Reibkoeffizienten geschehen in der Regel über weitaus längere Zeiträume hinweg. Der in der Einlaufphase maximal gemessene Reibkoeffizient dieser Versuchsreihe beträgt $\mu = 0,36$, nach spätestens 90 min Versuchslaufzeit lag die Reibung frequenzübergreifend zwischen $\mu = 0,21$ und $0,27$. Dabei ist ein leichter Trend zu fallenden Reibzahlen mit steigender Hubfrequenz zu erkennen. Die Streuung der Ergebnisse ist als sehr niedrig einzustufen. Als Besonderheit wurden bei einer Hubfrequenz von $f = 20$ Hz in der Mehrzahl der Versuche periodische Schwankungen des Reibkoeffizienten beobachtet, die bis zu einer Laufzeit von rund 90 min auftreten konnten (Abbildung 4.12, schwarzer Verlauf), danach zeigten sich in den entsprechenden Experimenten keine weiteren Auffälligkeiten mit quasistationären Reibkoeffizienten von $\mu \approx 0,21$ bis zum Ende der Versuchslaufzeit.

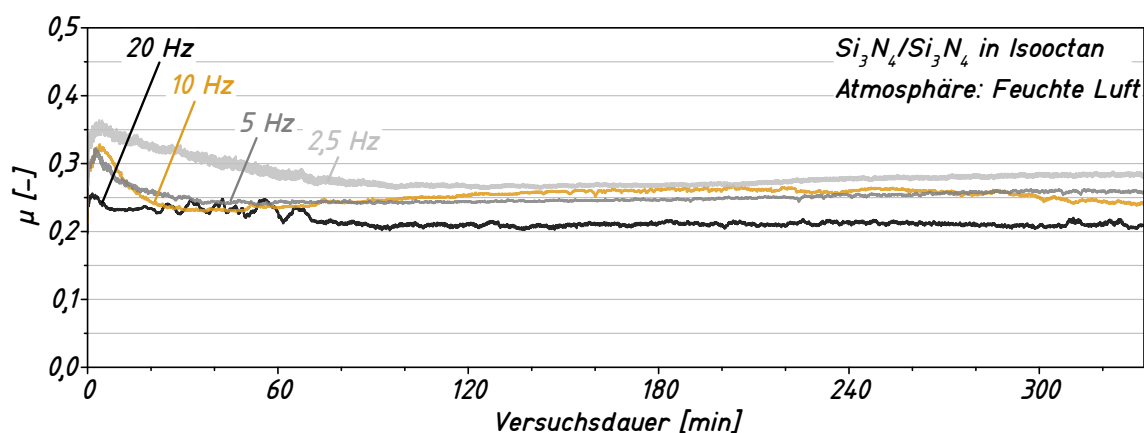


Abbildung 4.12: Reibzahlverläufe für Si_3N_4 , getestet mit unterschiedlichen Hubfrequenzen. Atmosphäre: Feuchte Luft (RH $45 \pm 2\%$ bei $21,5 \pm 2$ °C).

Die Experimente der Versuchsreihe mit konstanten Hubfrequenzen in trockener Luft ergaben sehr ähnliche Ergebnisse (Abbildung 4.13). Zu sehen ist, dass die Paarungen bereits nach weniger als 30 min eingelaufen waren und die Reibzahlen in der gesamten restlichen Versuchslaufzeit frequenzübergreifend zwischen $\mu = 0,17$ und $0,25$ liegen, wobei die niedrigste Reibung in Versuchen mit $f = 20$ Hz auftrat.

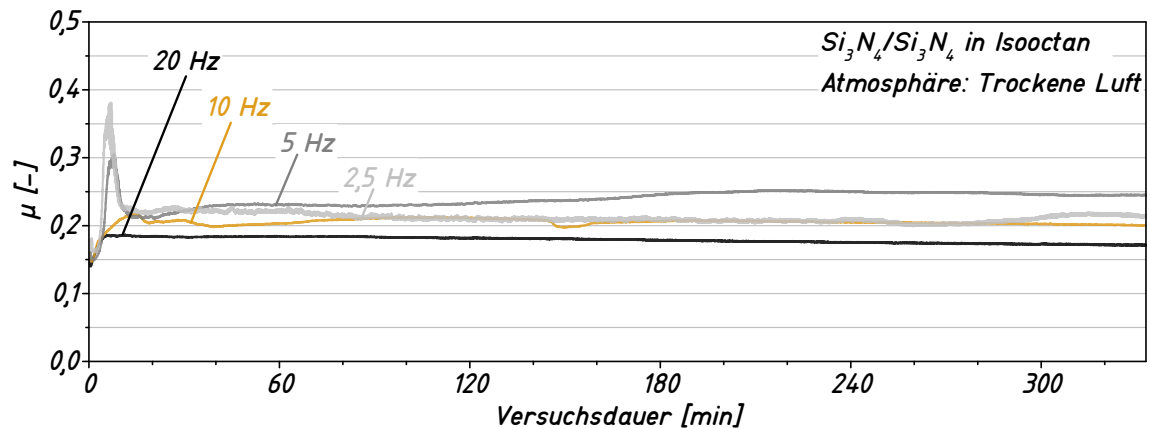


Abbildung 4.13: Wie Abbildung 4.12, aber Versuche in trockener Luft durchgeführt.

Reibzahlverläufe für Experimente in Stickstoffatmosphäre bei einer Hubfrequenz von $f = 20$ Hz sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Der Reibkoeffizient steigt während des Zurücklegens der ersten 1000 Meter Gleitweg von anfänglichen $\mu \approx 0,11$ auf $\mu \approx 0,17$ an. Bis zum Ende der Versuchslaufzeit steigt der Wert sehr gleichmäßig auf quasi-stationäre Werte von näherungsweise $\mu = 0,18$ an. Einzige Ausnahme ist die, etwa über 750 m Gleitweg andauernde, unruhige Phase in dem in Schwarz dargestellten

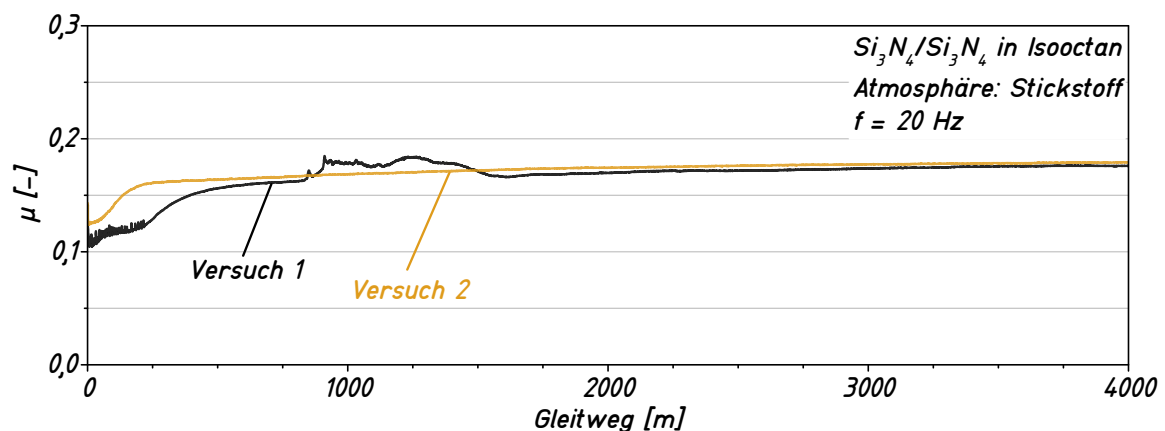


Abbildung 4.14: Reibzahlverläufe für Si_3N_4 , getestet mit $f = 20$ Hz in Stickstoffatmosphäre.

Verlauf, in der die Reibzahl zwischenzeitlich auf $\mu \approx 0,19$ ansteigt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wurden für die Siliciumnitrid-Paarungen ansonsten keine signifikanten Reibzahlspitzen während der Versuchsdurchführung beobachtet.

Äquivalent zu den SSiC-Reibpaarungen, wurde auch für Siliciumnitrid der Einfluss von AOT auf das tribologische Verhalten untersucht ($f = 10$ Hz, feuchte Atmosphäre). Die dabei gemessenen Reibzahlverläufe sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Der Graph zeigt, dass es bereits in der Einlaufphase des Experiments zu deutlichen Reibzahlspitzen kommt. Daran schließt eine Phase mit geringen Reibzahlchwankungen um Werte zwischen $\mu = 0,17$ und $0,20$ an. Ab einem Gleitweg von 1000 m kommt es für kurze Momente wiederholt zu Reibzahlüberhöhungen mit Werten von $\mu > 0,70$, wobei die Reibung anschließend wieder auf Werte um $\mu = 0,17$ zurückfällt.

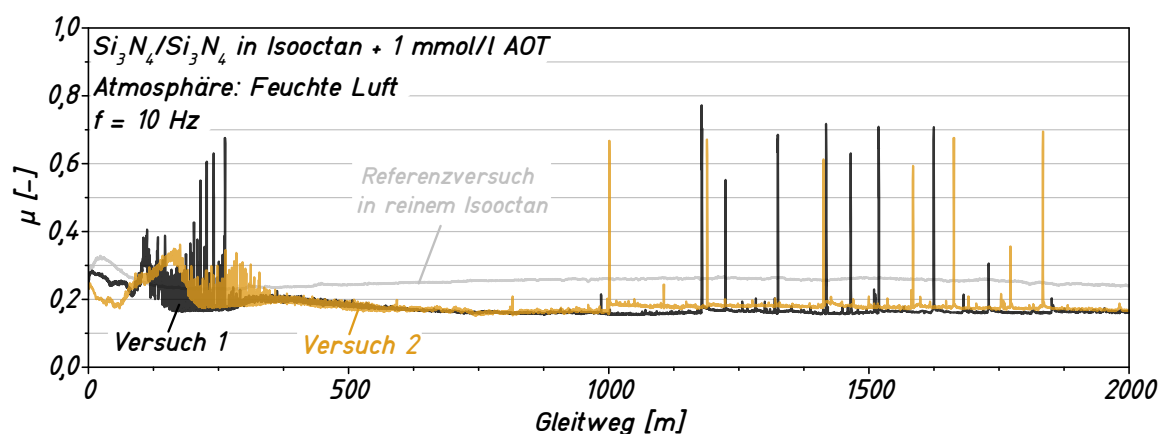


Abbildung 4.15: Reibzahlverläufe für Si_3N_4 in mit AOT-versetztem Isooctan und Referenzversuch in reinem Isooctan, getestet mit $f = 10$ Hz. Atmosphäre: Feuchte Luft.

Transiente Hubfrequenzen

Die Ergebnisse der Versuchsreihen mit transienten Bedingungen zeigen ähnliche Tendenzen wie die Einzelfrequenzversuche. Abbildung 4.16 zeigt die aufgezeichneten Verläufe des Reibkoeffizienten für die entsprechenden Multifrequenzversuche in feuchter Atmosphäre. Wiederum wurden bei einer Hubfrequenz von $f = 20$ Hz periodische Schwankungen zu Beginn der Experimente beobachtet. Des Weiteren ist eine schwach ausgeprägte Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Hubfrequenz zu erkennen, so steigt der Reibwert von $\mu \approx 0,20 - 0,26$ bei $f = 20$ Hz im Verlauf der Experimente auf finale Werte von $\mu = 0,27 - 0,30$ bei einer Hubfrequenz von $f = 2,5$ Hz an.

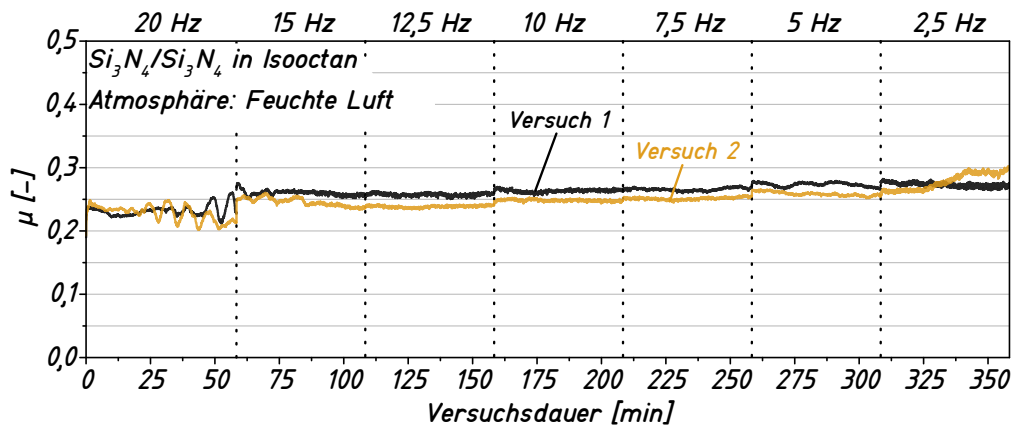


Abbildung 4.16: Reibzahlverläufe für Si_3N_4 -Eigenpaarungen, getestet mit sich ändernden Hubfrequenzen. Atmosphäre: Feuchte Luft.

Die Reibzahlverläufe in Abbildung 4.17 legen nahe, dass die Reibung zwischen den Si_3N_4 -Proben in trockener Atmosphäre noch geringeren Schwankungen unterliegt, als es in feuchter Atmosphäre der Fall ist. Wiederum in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Einzelfrequenzversuchen sind keine Reibzahlspitzen zu beobachten und die Reibkoeffizienten liegen für die gesamte Laufzeit der Experimente zwischen $\mu \approx 0,17$ für eine Hubfrequenz von $f = 20$ Hz und $\mu \approx 0,27$ für den 2,5 Hz-Abschnitt des Tests. Somit ist auch in dieser Versuchsreihe ein leichter Trend zu steigenden Reibkoeffizienten mit fallender Hubfrequenz zu beobachten.

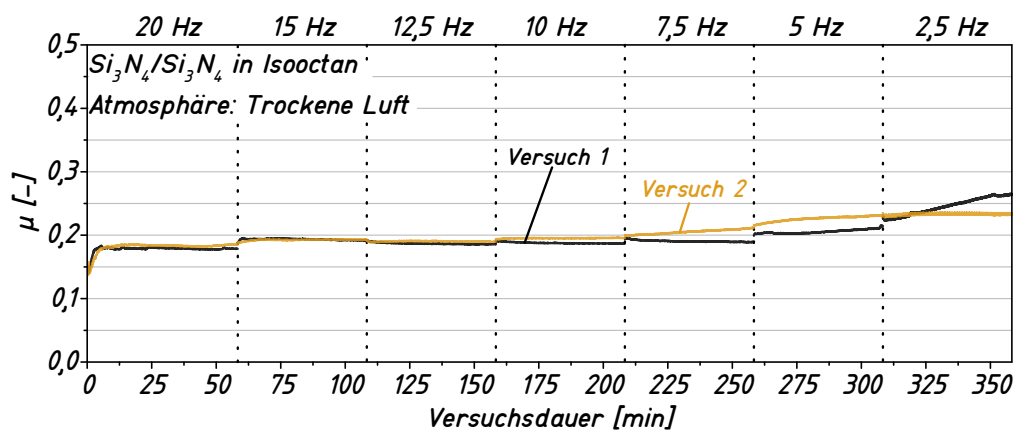


Abbildung 4.17: Wie Abbildung 4.16, aber Versuche in trockener Luft durchgeführt.

4.2.1.3 Reibverhalten texturierter Wirkflächen

Um die Effekte einer Lasertexturierung bestehend aus kanalartigen Mikrostrukturen auf die tribologischen Eigenschaften der Modellsysteme zu untersuchen, wurden mehrere Experimente durchgeführt. Abbildung 4.18 zeigt einige Ergebnisse der Versuchsreihe für Siliciumcarbid in feuchter Atmosphäre, unter Verwendung des Multifrequenzversuchsprogramms.

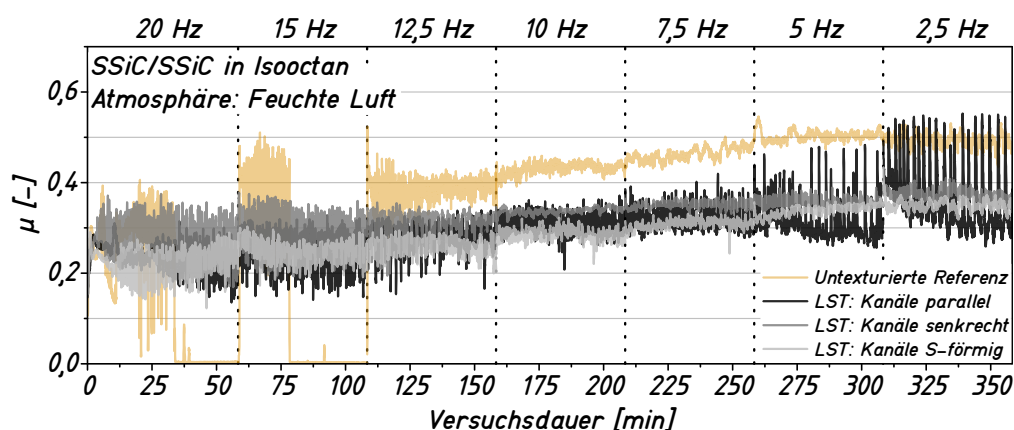


Abbildung 4.18: Reibzahlverläufe für SSiC-Eigenpaarungen in feuchter Luft unter Verwendung des Multifrequenz-Versuchsprogrammes. Es wurden unterschiedlich texturierte Pellets in den einzelnen Versuchen eingesetzt.

Die Ergebnisse der Experimente dieser Versuchsreihe wiesen eine hohe Streuung auf — wie sie bereits für untexturierte Proben unter identischen Versuchsbedingungen beobachtet wurde (vgl. Abbildung 4.10). Dennoch lassen sich einige Beobachtungen festhalten: Die Reibzahlverläufe machen deutlich, dass die Gestalt der Kanaltexturen keinen signifikant unterschiedlichen Einfluss auf die Reibung hat. Unabhängig von der Form und Orientierung der Kanäle ergeben sich in einigen Experimenten sehr ähnliche Reibzahlverläufe, sowohl qualitativ als auch quantitativ. Im direkten Vergleich zu untexturierten Proben lassen sich daher einige veränderte Charakteristika des Tribosystems erkennen. Auffällig ist vor allem die Abstinenz von Reibungstieflagen, welche in Experimenten mit untexturierten Proben bei ansonsten gleichen Bedingungen regelmäßig auftreten. Des Weiteren lagen die für Paarungen mit texturierten Pellets gemessenen Reibkoeffizienten für Frequenzen $f \leq 15$ Hz im Vergleich zu untexturierten Gleitpaarungen, welche in einer Reibungshochlage operieren, in den meisten Fällen niedriger.

Weitere Experimente wurden mit texturierten SSiC-Pellets (S-förmige Kanäle) in feuchter Atmosphäre und mit konstanter Hubfrequenz von $f = 20$ Hz durchgeführt. Abbildung 4.19 zeigt die Reibzahlverläufe aus diesen Experimenten. Wie bereits in den Multifrequenzversuchen beobachtet (Abbildung 4.18), kommt es auch hier über die gesamte Versuchsdauer von 330 min nicht zu einem Wechsel in eine Reibungstieflage, wie er für gewöhnlich mit untexturierten Proben auftritt (vgl. Abbildung 4.6b). Der Reibkoeffizient zeigt über den Verlauf des Experiments lediglich eine leicht negative Steigung, so dass die Werte nach der initialen Einlaufphase von $\mu \approx 0,30$ auf finale $\mu \approx 0,22$ absinken.

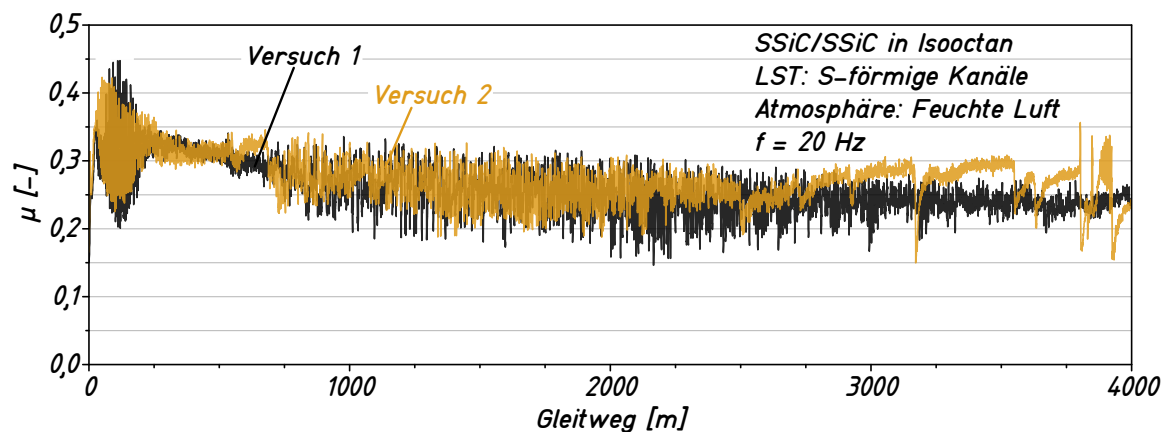


Abbildung 4.19: Reibzahlverläufe aus Einzelfrequenzversuchen in feuchter Luft mit lasertexturierten Pellets.

Die Untersuchungen zum Einfluss einer Wirkflächentexturierung auf das tribologische Verhalten der Siliciumnitrid-Eigenpaarungen wurden mittels Multifrequenzversuchen in trockener Luft durchgeführt. Die Ergebnisse dieser tribologischen Charakterisierung sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Unabhängig von der gestalterischen Umsetzung der Kanäle, ergibt sich ein sehr gleichmäßiges Reibverhalten frei von Reibzahlspitzen, nahezu unverändert im Vergleich zu den Ergebnissen aus Experimenten mit untexturierten Pellets. Als Ergebnis kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Texturierung der Pellets mit kanalartigen Strukturen im Falle von Siliciumnitrid keinen erkennbaren Einfluss auf die entstehende Reibung unter diesen Versuchsbedingungen hat.

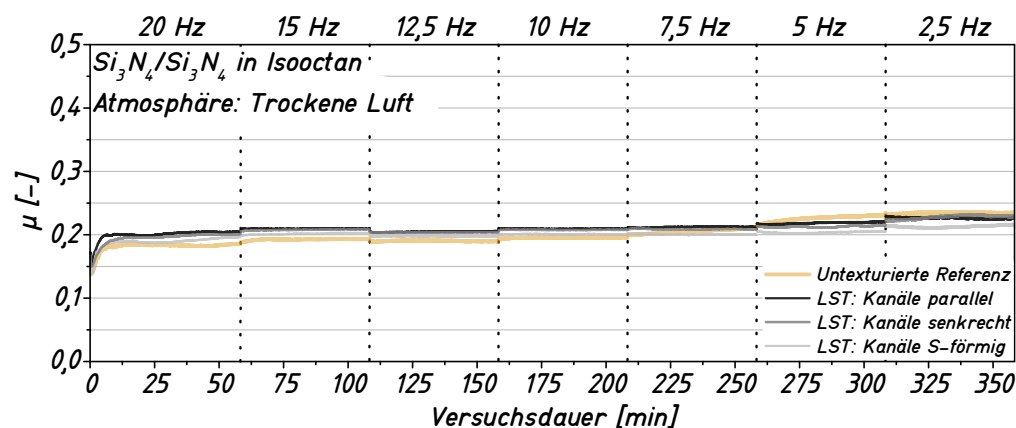


Abbildung 4.20: Wie Abbildung 4.18, aber für Si_3N_4 und Versuche in trockener Luft durchgeführt.

4.2.2 Verschleiß

Neben der Reibung stellt der tribologisch induzierte Materialverlust ein weiteres wichtiges Bewertungskriterium technischer Tribosysteme dar. Zur Quantifizierung des Verschleißes wurden die Verschleißspuren auf den Keramikplatten vermessen und die Messdaten ausgewertet (Verfahrensbeschreibung siehe Kapitel 3.4).

In Abbildung 4.21 sind exemplarische Profilschnitte von Verschleißspuren in Gleitrichtung dargestellt. Die dazugehörigen Experimente wurden mit einer Frequenz von $f = 20$ Hz über einen Gleitweg von 4000 m durchgeführt. Trotz der Tatsache, dass es in den Experimenten mit Variation der Atmosphäre zu unterschiedlichen Absolutwerten des Verschleißes kam, zeigen alle dokumentierten Verschleißspuren einen qualitativ ähnlichen, gleichmäßigen Verlauf mit jeweils maximalem Materialabtrag im zentralen Bereich der Verschleißspur.

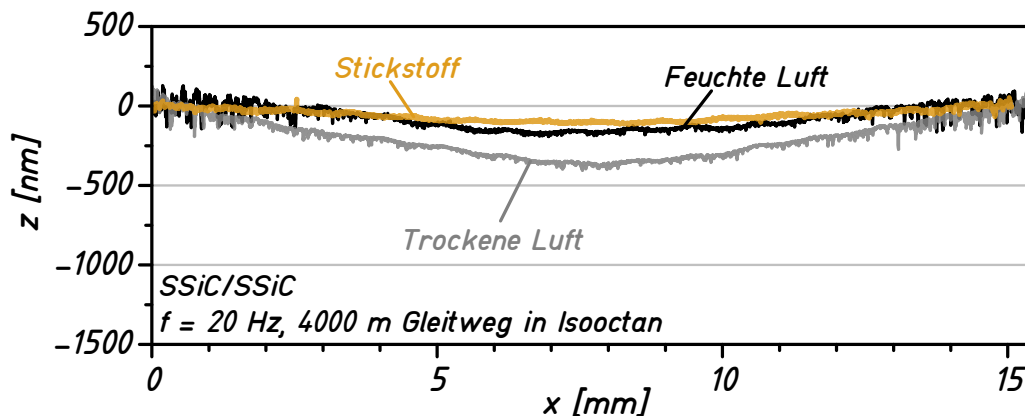


Abbildung 4.21: Profilschnitte entlang verschiedener Verschleißspuren auf SSiC-Platten. Dazugehörige Experimente wurden mit einer Frequenz von $f = 20$ Hz durchgeführt.

Durch die Auswertung der 90° zur Gleitrichtung (y -Richtung) aufgenommenen Bilder gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.4, konnten vergleichbare äquivalente lineare Verschleißwerte für die eingesetzten Platten berechnet werden. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Es wird deutlich, dass für sämtliche der in Einzelfrequenztests eingesetzten SSiC-Platten, der erzeugte Verschleiß in feuchter Atmosphäre im Mittel geringer ausfällt, als für die entsprechenden Versuche in trockener Luft. Durch den Einsatz von AOT wurde der Verschleiß in Versuchen mit $f = 10$ Hz um $\sim 50\%$ reduziert, im Vergleich zu identischen Versuchsbedingungen in reiner Isooctanschmierung. Die tribologische Belastung in Stickstoffatmosphäre führte im atmosphärenübergreifenden Vergleich zu den kleinsten Verschleißbeträgen ($W_{\text{äq,lin}} < 190$ nm) aller Experimente, welche mit einer Hubfrequenz von 20 Hz durchgeführt wurden.

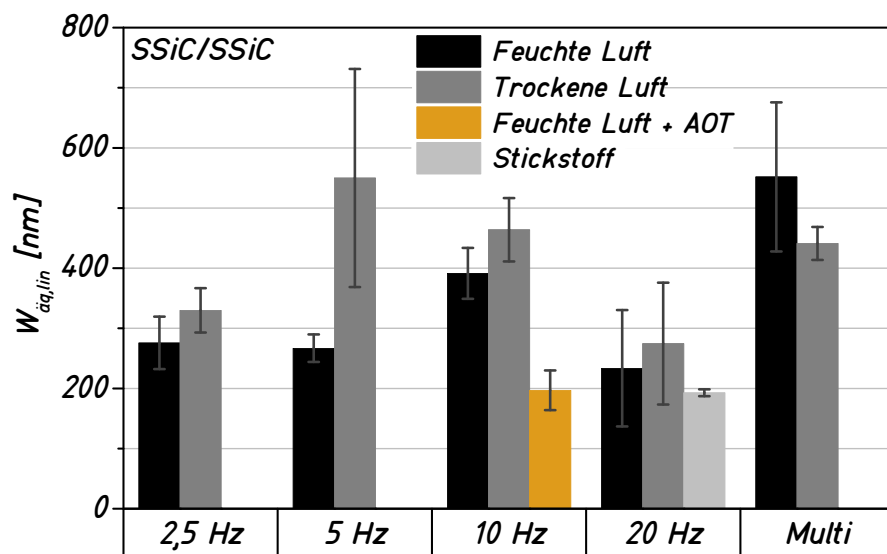


Abbildung 4.22: Ermittelte äquivalente, lineare Verschleißbeträge ($W_{\text{äq,lin}}$) der unterschiedlich tribologisch beanspruchten SSiC-Platten.

Die Auswertung der in Multifrequenzttests eingesetzten Proben lieferte ein gegenüber dem oben beschriebenen Sachverhalt gegensätzliches Ergebnis: In diesem Falle wurde bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen in feuchter Atmosphäre auf den Platten mehr Verschleiß als in trockener Atmosphäre erzeugt.

Aus Topographieaufnahmen von verschlissenen Si_3N_4 -Platten extrahierte Profilschnitte sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Die zugrundeliegenden 3D-Aufnahmen wurden in Gleitrichtung entlang der Mitte der Verschleißspur aufgenommen. Für die in Stickstoffatmosphäre eingesetzten Platten ist trotz tribologischer Belastung ein Großteil der initialen Rauheiten, welche durch die vorangegangene Feinschleifbearbeitung entstanden sind, noch zu erkennen. Für die entsprechenden Profile von Platten, welche in trockener Luft und feuchter Luft getestet wurden, ist analog zu den SSiC-Platten zu erkennen, dass der maximale Materialabtrag im zentralen Bereich der Verschleißspur stattfand. Des Weiteren ist zu sehen, dass das Profil für feuchte Atmosphäre den ungleichmäßigsten Verlauf aufweist.

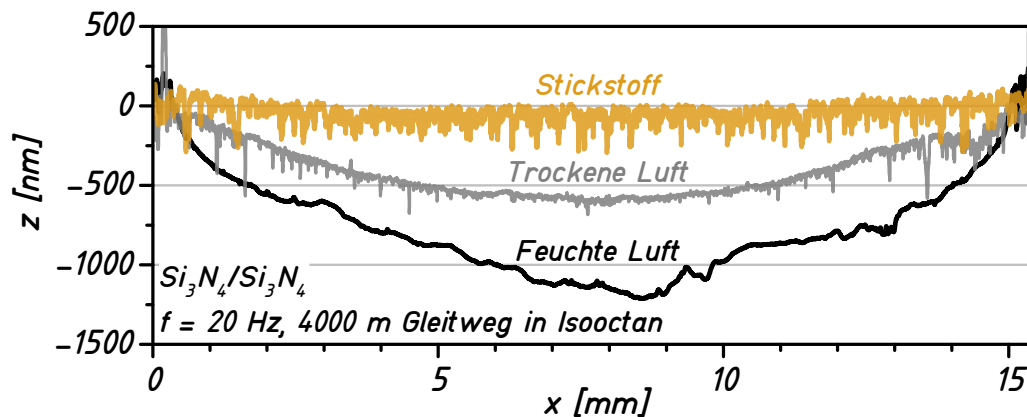


Abbildung 4.23: Wie Abbildung 4.21, aber für Si_3N_4 -Platten.

Analog zur Auswertung der SSiC-Platten wurde auch der äquivalente lineare Verschleißbetrag der Si_3N_4 -Platten aus den quer zur Gleitrichtung aufgenommenen Topographien ermittelt (detaillierte Beschreibung in Kapitel 3.4). Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 4.24 graphisch aufbereitet. Aus dem Diagramm wird deutlich, dass eine eindeutige Korrelation zwischen umgebender Atmosphäre und Entstehung von Verschleiß für Siliciumnitrid existiert: Versuchsreihenübergreifend entstand im Mittel mehr als doppelt so viel Verschleiß in feuchter Atmosphäre im Vergleich zu trockenen Atmosphären. Wie bereits für SSiC beobachtet, konnte auch für Si_3N_4 der Verschleiß durch Einsatz des AOT deutlich reduziert werden. Zudem zeigen die Ergebnisse der Auswertung für Platten, welche mit einer Hubfrequenz von $f = 20 \text{ Hz}$ getestet wurden, dass eine Atmosphäre bestehend aus trockenem Stickstoff zu minimalen Werten des Verschleißes führt, so dass im direkten Vergleich zu Versuchen in trockener Luft ein um Faktor 2,4 kleinerer Mittelwert ermittelt wurde.

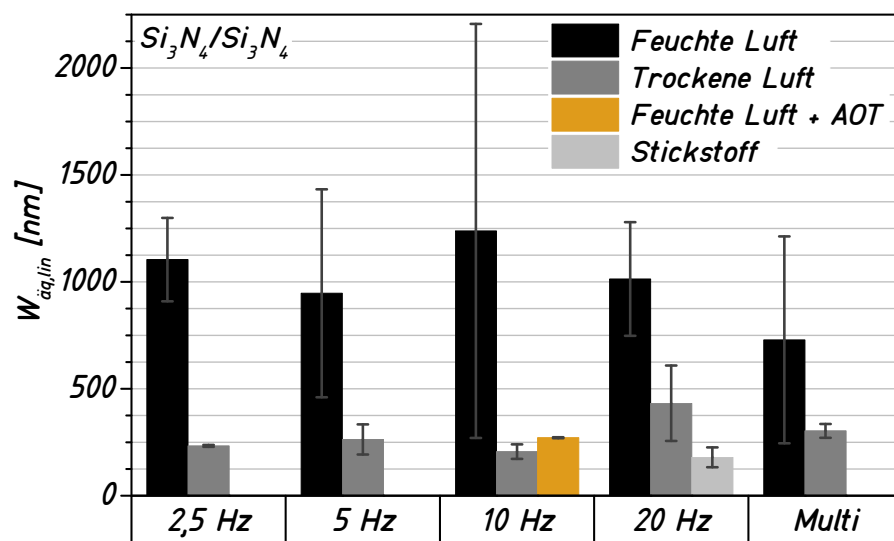


Abbildung 4.24: Wie Abbildung 4.22, aber für Si_3N_4 -Platten.

4.3 Nachuntersuchung der Wirkflächen

4.3.1 Rauheitsmessungen (Tastschnittverfahren)

Die Wirkflächen der eingesetzten Proben wurden nach der tribologischen Belastung erneut unter Zuhilfenahme des Hommel-Tastschnittgeräts vermessen (Beschreibung siehe Kapitel 3.4). Die Ergebnisse für Vermessungen in Gleitrichtung (x) sind in Abbildung 4.25 für die Keramikplatten und in Abbildung 4.26 entsprechend für die Pellets mit logarithmischer Skalierung dargestellt. Die Daten wurden hierzu entsprechend der im Versuch vorherrschenden Atmosphäre zusammengefasst, Proben aus Experimenten mit lasertexturierten Wirkflächen wurden nicht berücksichtigt.

Die R_k -Werte entlang der Verschleißspur liegen im Falle der SSiC-Platten zwischen $R_k \approx 0,03 \mu\text{m}$ nach Versuchen in feuchter Luft und $R_k \approx 0,06 \mu\text{m}$ bei Einsatz der grenzflächenaktiven Substanz AOT. Auf den beanspruchten Si_3N_4 -Platten wurden höhere Mittelwerte von $R_k \approx 0,12$ (feuchte Luft, Isooctan mit AOT versetzt) bis $0,21 \mu\text{m}$ (feuchte Luft) bei gleichzeitig größerer Streuung der Werte gemessen.

Ein qualitativ ähnliches Ergebnis, wenngleich weniger stark ausgeprägt, liefert auch die Auswertung der Messungen der verschlissenen Pelletoberflächen in Gleitrichtung (Abbildung 4.26): Die R_k -Werte der Siliciumcarbidpellets liegen für alle getesteten Atmosphären unter denen der Siliciumnitridpellets.

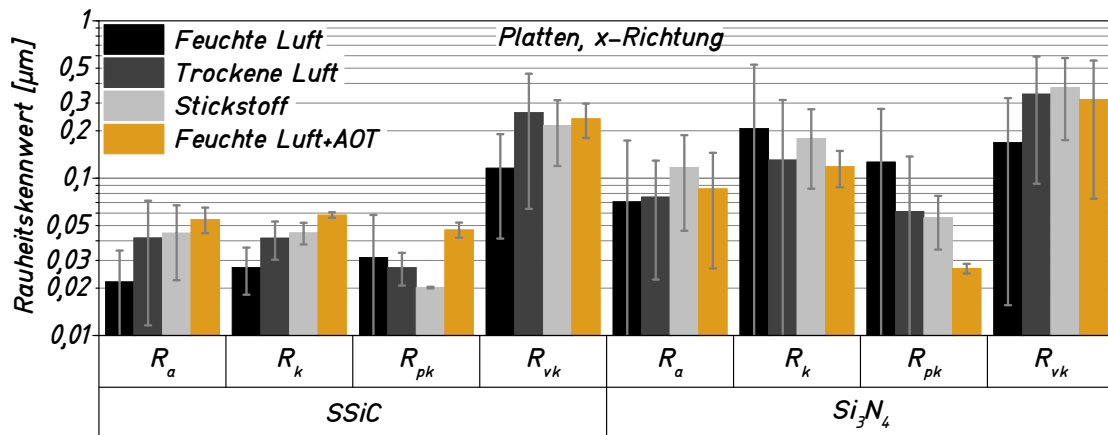


Abbildung 4.25: Ermittelte Rauheitskennwerte der Verschleißspuren auf den Platten, gemessen parallel zur Gleitrichtung.

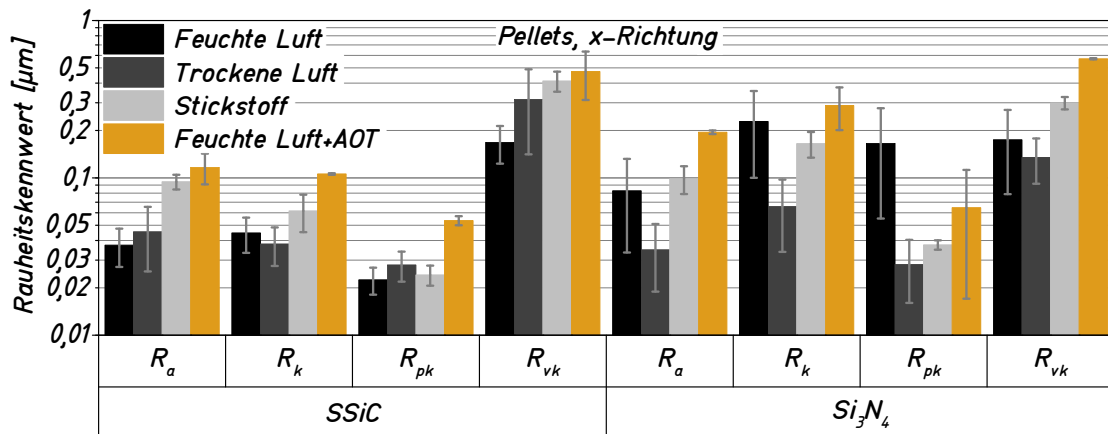


Abbildung 4.26: Wie Abbildung 4.25, für Pelletoberflächen.

Die Diagramme zu den ausgewerteten Messungen quer zur Versuchsrichtung (y-Richtung), sind in Abbildung 4.27 für die Wirkflächen der Platten und in Abbildung 4.28 für die Pellets dargestellt. Unabhängig vom Einsatz als Grund- oder Gegenkörper, zeigen sich Tendenzen in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre in den Versuchen. So sind die quer zur Versuchsrichtung ermittelten R_a - und R_k -Werte der beanspruchten Siliciumcarbidoberflächen nach Versuchen in feuchter Luft stets niedriger als nach Versuchen in trockener Luft. Für Siliciumnitrid ergibt sich hingegen ein Gegenteiliges Bild: Die feuchte Luft während der Versuche führte für dieses Material zu deutlich höheren R_a - und R_k -Werten als trockene Luft.

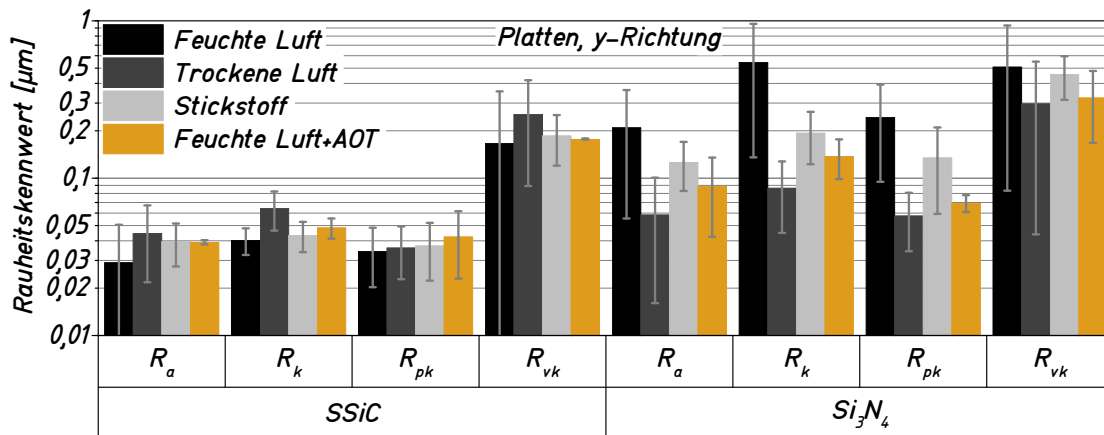


Abbildung 4.27: Ermittelte Rauheitskennwerte der Verschleißspuren auf den Platten, gemessen senkrecht zur Gleitrichtung.

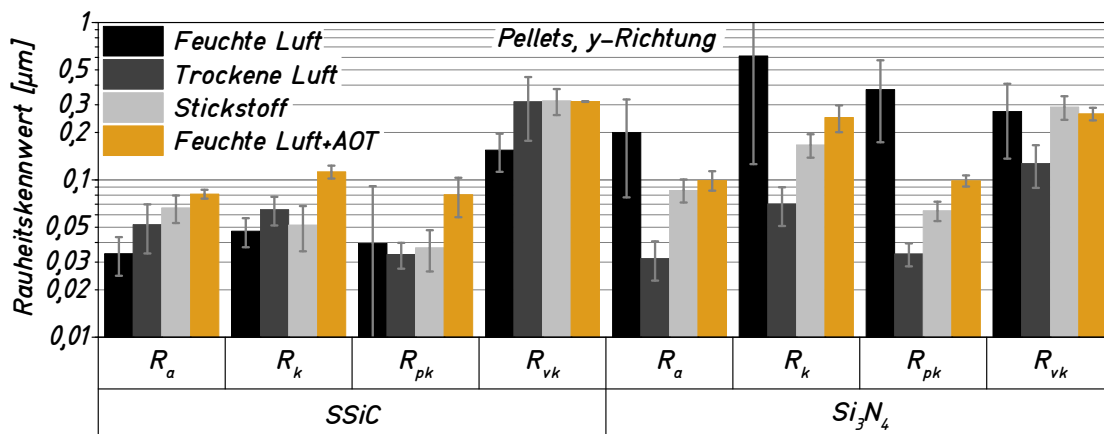


Abbildung 4.28: Wie Abbildung 4.27, für Pelletoberflächen.

4.3.2 AFM-Messungen

Zusätzlich zum makroskopischen Tastschnittverfahren, wurden die beanspruchten Wirkflächen ausgewählter Proben rasterkraftmikroskopisch charakterisiert (Messfeldgröße: $90 \times 90 \mu\text{m}^2$). In Abbildung 4.29a – c sind exemplarisch die Topographien dreier SSiC-Platten dargestellt, welche jeweils in Einzelfrequenztests mit $f = 20 \text{ Hz}$ in unterschiedlichen Atmosphären getestet wurden. Es ist zu erkennen, dass die Platte, welche in Stickstoffatmosphäre zum Einsatz kam, eine andere Oberflächenmorphologie zeigt als die anderen Keramikplatten. Mittels einer Schwellwertmaskierung wurde versucht, den theoretischen Traganteil der unterschiedlichen Proben zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.29d – f dargestellt. Es ergeben sich theoretische Traganteile für die in Stickstoffatmosphäre gelaufene Platte von

rund 68 %, in trockener Luft von rund 91 % und ein maximaler Wert für die in feuchter Luft getestete Platte von rund 95 %. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese Quantifizierung lediglich auf der Auswertung einzelner Topographiemessungen beruht, daher ist die Aussagekraft und Belastbarkeit dieser Ergebnisse durch mangelnde Statistik begrenzt, spiegelt aber dennoch die Tendenzen der anderen Nachuntersuchungsmethoden wider.

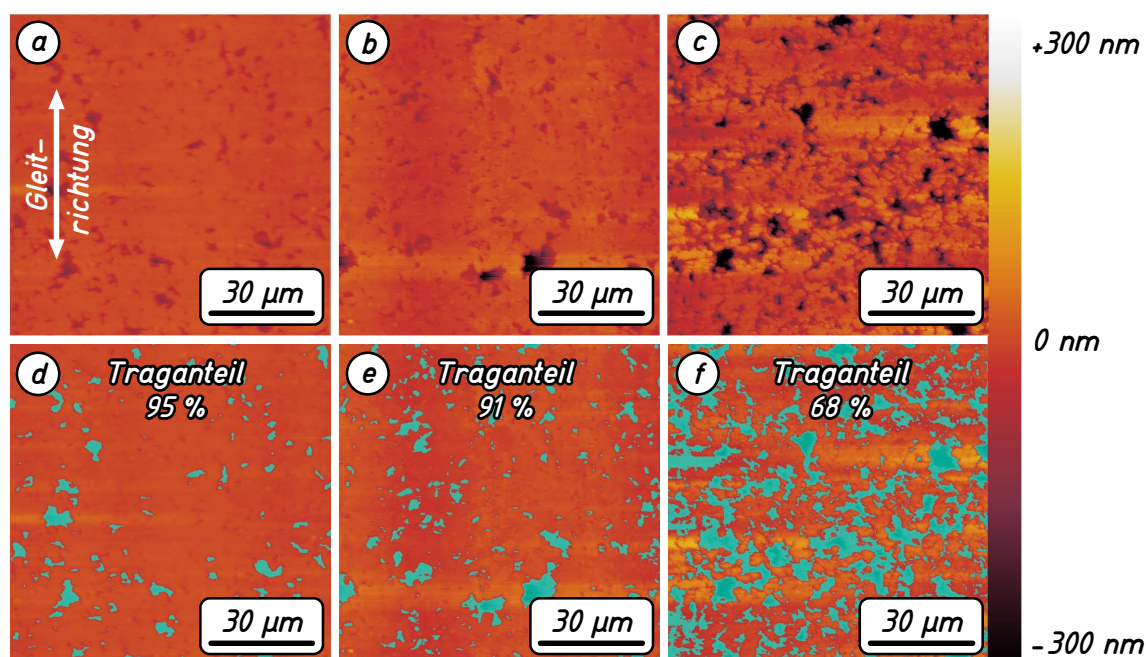


Abbildung 4.29: AFM-Messungen von SSiC-Oberflächen nach tribologischer Belastung durch Einzelfrequenzversuche ($f = 20$ Hz) in verschiedenen Atmosphären und Schwellwertanalyse der Aufnahmen zur Bestimmung des Traganteils. Atmosphären: (a und d) Feuchte Luft, (b und e) trockene Luft, (c und f) Stickstoff. Der Maßstab in (c) gilt für alle Abbildungen.

In einem Versuch, die Eigenschaften tragender Anteile von SSiC-Wirkflächen näher zu charakterisieren, wurden zusätzliche Messungen mit einer Messfeldgröße von $5 \times 5 \mu\text{m}$ an möglichst porenarmen Positionen angestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Die gemessenen minimalen S_a -Werte der Oberflächen betragen rund 2 nm nach Belastung in feuchter Luft, 17 nm in trockener Luft und 12 nm in Stickstoffatmosphäre. Die Bestimmung der Rauheitswerte für Messfeldgrößen von $5 \times 5 \mu\text{m}$ gestaltete sich jedoch schwierig. Sobald eine Position zur Messung auch nur einen Teil einer Pore einschloss, konnten die von der Software ermittelten Zahlenwerte um bis zu einer Größenordnung abweichen. Auf eine ausführlichere, quantitative Auswertung der Daten aus den AFM-Messreihen wurde daher verzichtet und die Ergebnisse sollten lediglich qualitativ betrachtet werden — die tragenden

Anteile der SSiC-Oberflächen entwickeln in der Regel durch die tribologische Belastung eine äußerst glatte Topographie.

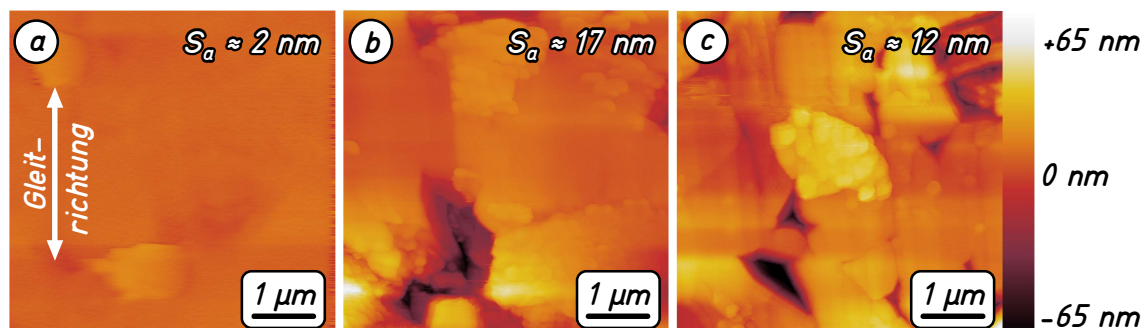


Abbildung 4.30: AFM-Detailmessungen von tragenden Oberflächenteilen an SSiC Proben.

Abbildung 4.31 zeigt die Ergebnisse zweier AFM-Messungen für Si_3N_4 -Platten, welche im Zuge eines Multifrequenzversuchs tribologisch belastet wurden, wobei in einem Versuch feuchte Luft als Atmosphäre eingesetzt wurde, im anderen trockene Luft. Eine ausgeprägte Anisotropie der Topographie ist vor allem für die Platte, welche in feuchter Luft getestet wurde, zu erkennen (Abbildung 4.31a): Es bildeten sich riefenartige Spuren unterschiedlicher Tiefe in Gleitrichtung aus. Für die Platte, welche in trockener Luft getestet wurde, ist dieses Phänomen schwächer ausgeprägt und quer zur Versuchsrichtung sind noch deutliche Spuren der Schleifbearbeitung zur Probenpräparation zu erkennen (Abbildung 4.31b), was auf geringere Verschleißbeträge hindeutet.

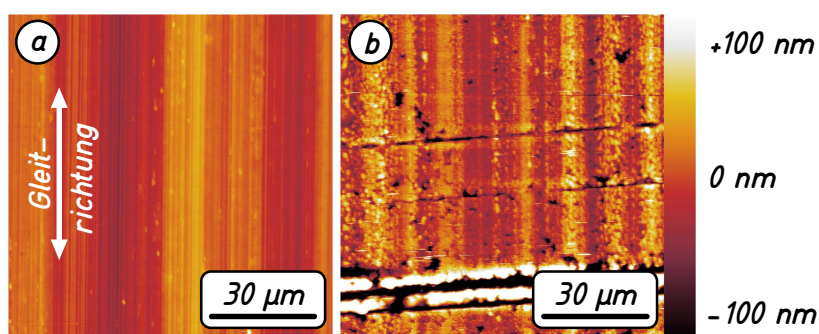


Abbildung 4.31: AFM-Messungen von Si_3N_4 -Platten nach tribologischer Charakterisierung mittels Multifrequenzversuch (a) in feuchter Luft und (b) in trockener Luft.

4.3.3 Makro- und Mikroskopische Aufnahmen

Makroskopisch erkennbar wiesen die Oberflächen verschlissener Siliciumcarbid-Proben, in Abhängigkeit der im Experiment wirkenden chemischen Einflüsse und auftretenden Reibkräfte, unterschiedliche Merkmale auf, wie Abbildung 4.32 verdeutlicht. Oberflächen aus Experimenten in feuchter Luft, in denen eine vergleichsweise kurze Einlaufphase bis zum Erreichen der flüssigen Supraschmierung beobachtet wurde, weisen meist nur leichte, homogen verteilte Spuren tribologischer Belastung auf (Abbildung 4.32a). Auf Wirkflächen von Pellets aus Experimenten in feuchter Luft mit langer Einlaufphase oder aus Experimenten, in denen kein Übergang in die Reibungstieflage erfolgte, ist oftmals mittig ein unscharf begrenzter Bereich zu erkennen, der makroskopisch matter und heller wirkt, als die Umgebung (Abbildung 4.32b). Zum Teil treten diese hellen Bereiche auch in Form von entlang der Gleitrichtung verzerrten Schlieren auf.

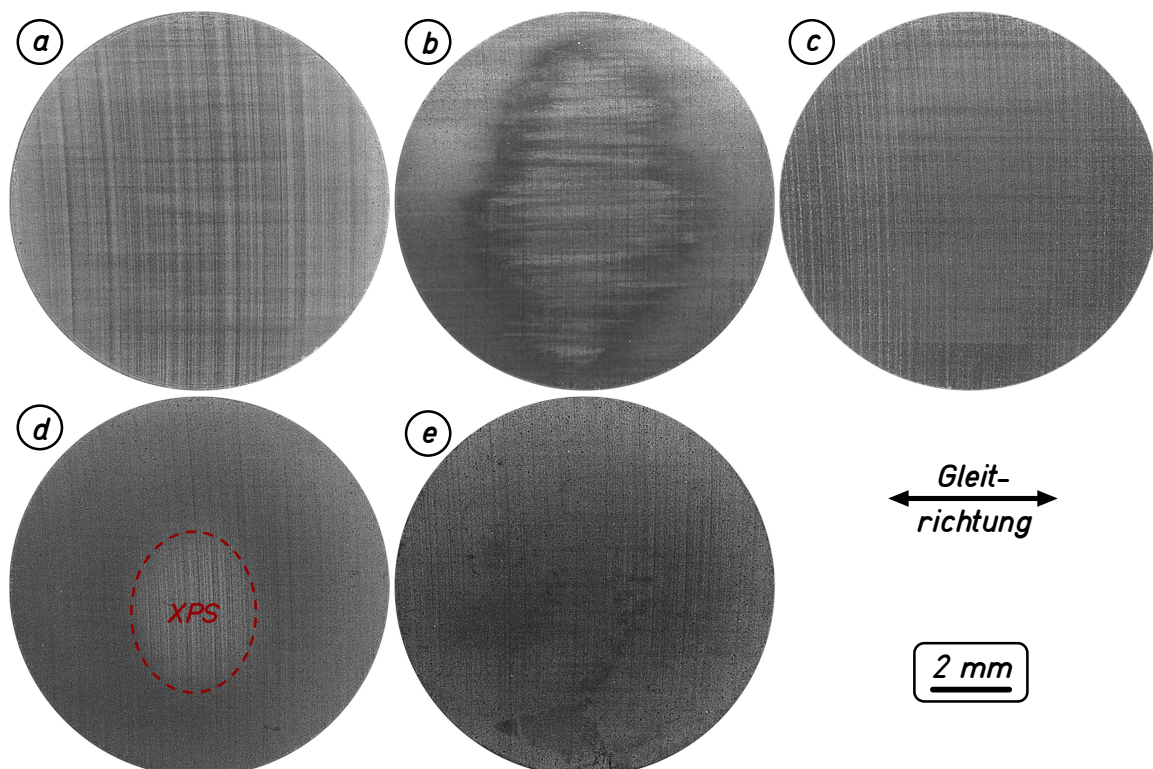


Abbildung 4.32: Aufnahmen von SSiC-Pellets nach tribologischer Belastung in Einzelfrequenzversuchen. Versuchsbedingungen: (a) Feuchte Luft, $f = 20$ Hz, (b) feuchte Luft, $f = 10$ Hz, (c) trockene Luft, $f = 20$ Hz, (d) Stickstoff, $f = 20$ Hz, (e) feuchte Luft, Isooctan mit AOT versetzt, $f = 10$ Hz. (Anmerkung: Der mit XPS gekennzeichnete, helle Fleck in (d) entstand während des Sputtervorgangs im Zuge der chemischen Tiefenprofilmessung.)

In trockener Luft entwickelte sich im Verlauf des Experiments eine makroskopisch homogen wirkende, schimmernde Topographie aus, welche durch feine Riefen entlang der Gleitrichtung geprägt ist (Abbildung 4.32c). Im Gegensatz dazu führte die Belastung in Stickstoff Atmosphäre zu einer eher matt wirkenden Oberfläche (Abbildung 4.32d), welche makroskopisch noch große Ähnlichkeit mit der ursprünglichen feingeschliffenen Oberfläche aufweist.

Wurde das Isooctan mit AOT versetzt, erscheinen die Wirkflächen nach der tribologischen Belastung in feuchter Luft im Vergleich zu unverschlissenen Oberflächen dunkel und je nach Lichteinfall, als wären sie mit einem glänzenden Film überzogen (Abbildung 4.32e).

In Abbildung 4.33 sind zwei REM-Aufnahmen von SSiC-Platten, welche unter dem Einfluss verschiedener Atmosphären tribologisch belastet wurden, gegenübergestellt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass generell keine signifikanten Spuren eines tribologischen dritten Körpers im Sinne eines deckenden Tribofilms, unabhängig von der im Experiment eingesetzten Atmosphäre, in REM-Aufnahmen von SSiC-Proben beobachtet wurden.

Abbildung 4.33a zeigt eine poliert wirkende Oberfläche, welche sich im experimentellen Verlauf aus der ursprünglich feingeschliffenen Oberfläche durch die tribologische Belastung in feuchter Atmosphäre entwickelt hat. Gut zu erkennen ist die Mikrostruktur des Materials: Zusammenhängende Bereiche, bestehend aus Körnern verschiedener Größe, sind durchsetzt mit vereinzelt Poren und kleineren, schwarz erscheinenden Bereichen. Abgesehen von sehr schwach ausgeprägten einzelnen Riefen in Gleitrichtung, scheint die Oberflächentopographie unter dem REM isotrop.

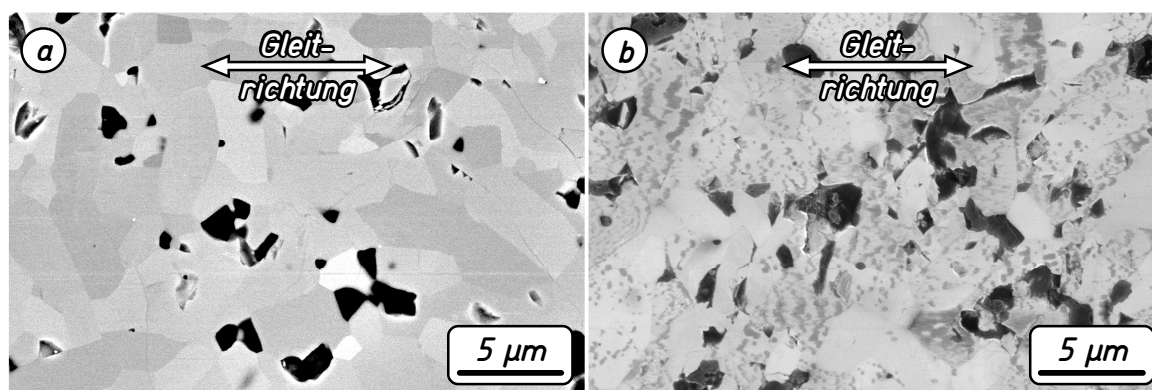


Abbildung 4.33: Oberflächen von SSiC-Platten nach tribologischer Belastung durch einen Multifrequenztest (a) in feuchter Luft und (b) in trockener Luft.

In Abbildung 4.33b ist die Wirkfläche einer Platte nach tribologischer Belastung in trockener Luft zu sehen. Auch in diesem Fall sind größtenteils glatte Flächen, unterbrochen von materialtypischen Poren zu sehen. Zudem sind flecken- oder streifenartig wechselnde helle und dunkle Bereiche auf verschiedenen Körnern, überwiegend 90° zur Gleitrichtung orientiert, zu erkennen.

Exemplarische REM-Aufnahmen von SSiC-Proben, welche in Experimenten eingesetzt wurden, in denen der Reibkoeffizient im Verlauf auf Werte von $\mu < 0,003$ abfiel, sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Abbildung 4.34a zeigt eine Probenoberfläche nach Belastung in feuchter Luft, Abbildung 4.34b nach Belastung in Stickstoffatmosphäre, wobei ihnen gemein Einzelfrequenzversuche ($f = 20$ Hz) zugrunde liegen. Auf beiden Aufnahmen wechseln sich glatte, plateauartige Areale mit zerklüfteten Bereichen ab. Vereinzelt konnten auch mit Abrieb gefüllte Poren beobachtet werden. Die Oberflächen wiesen, abhängig von der Einlaufdauer im jeweiligen Versuch, meist noch große Ähnlichkeit zu den feingeschliffenen Oberflächen auf — ausgenommen die Beschaffenheit der Plateaus.

In Abbildung 4.35 sind die zwei für SSiC-Proben beobachteten Erscheinungsformen von Verschleißpartikeln dargestellt. Nach Versuchen in feuchter Atmosphäre, zu deren Ende sich das System nicht in einer Reibungstieflage befand, wurden vielfach faden-, rollen- oder stabförmige Verschleißpartikel in der Verschleißspur gefunden (Abbildung 4.35a). Sowohl in REM-Aufnahmen, als auch in konfokalen Lichtmikroskop-Aufnahmen erscheinen diese Partikel semi-transparent und scheinen sich ineinander verschlingen zu können. Die Röllchen besitzen Durchmesser von bis zu knapp einem Mikrometer und können Längen von über $50 \mu\text{m}$ aufweisen.

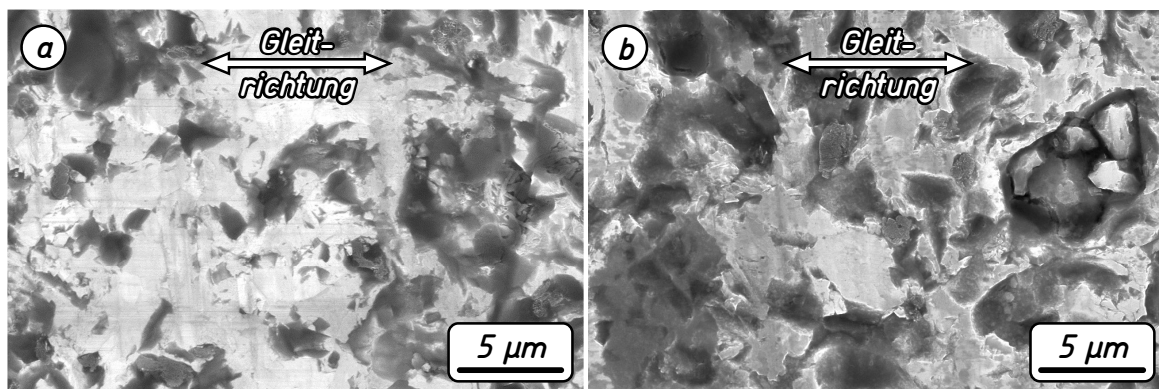


Abbildung 4.34: REM-Aufnahmen verschlissener SSiC-Oberflächen, für die der Zustand der flüssigen Supraschmierfähigkeit eingetreten ist (Einzelfrequenzversuche, $f = 20$ Hz) in (a) feuchter Luft und (b) Stickstoffatmosphäre [78].

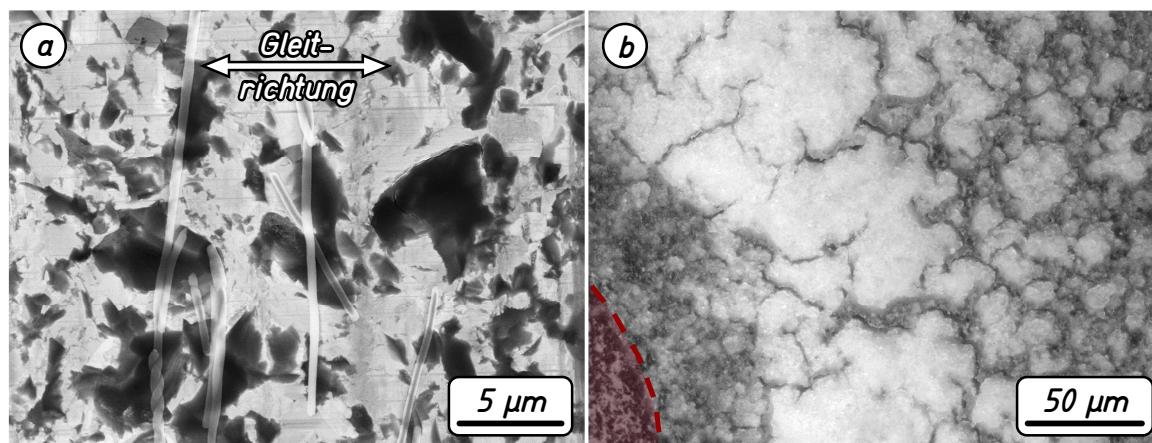


Abbildung 4.35: Typische Erscheinungsformen von Verschleißpartikeln: (a) in der Verschleißspur, nach tribologischer Belastung in feuchter Luft, (b) am Totpunkt der Pelletbewegung, außerhalb der (in Rot gekennzeichneten) Verschleißspur, nach tribologischer Belastung in trockener Atmosphäre.

Abbildung 4.35b zeigt exemplarisch, in welcher Form die Verschleißpartikel nach Experimenten in nominell wasserfreien Atmosphären beobachtet wurden. Zu sehen ist eine konfokale Lichtmikroskop-Aufnahme des an eine Verschleißspur angrenzenden Bereiches, direkt neben dem Totpunkt der Pelletbewegung. Die weißlichen Verschleißpartikel hatten in diesen Fällen eine pulverartige Beschaffenheit und wurden außerhalb der Verschleißspur als Ansammlung feinsten Partikel beobachtet. Beim Ausbau der Proben aus dem Tribometer und dem damit verbundenen Entnehmen der Platte aus dem Isooctanbad, wurden regelmäßig den Bewegungen des Isooctans folgende Schwebeteilchen, ausgehend von den Pulveransammlungen neben der Verschleißspur, beobachtet.

Mittels EDX wurden in beiden Erscheinungsformen erhöhte Sauerstoffgehalte im Vergleich zum Ursprungsmaterial gemessen. Dies war auch für den Großteil der Verschleißpartikel, welche in trockener Stickstoffatmosphäre gebildet wurden, der Fall. Bei einer testweisen Reinigung der Proben mittels Ultraschallbad, wurden sowohl die länglichen Röllchen als auch die pulverartigen Ansammlungen nahezu rückstandslos entfernt.

In Abbildung 4.36 ist ein weiteres wiederholt beobachtetes Phänomen dokumentiert. Zu sehen ist eine REM-Aufnahme und das dazugehörige EDX-Mapping der Oberfläche eines in feuchter Atmosphäre eingesetzten SSiC-Pellets. Zentral im Bild ist ein durch einen Kontrastunterschied erkennbarer Bereich zu sehen. Das zugehörige EDX-

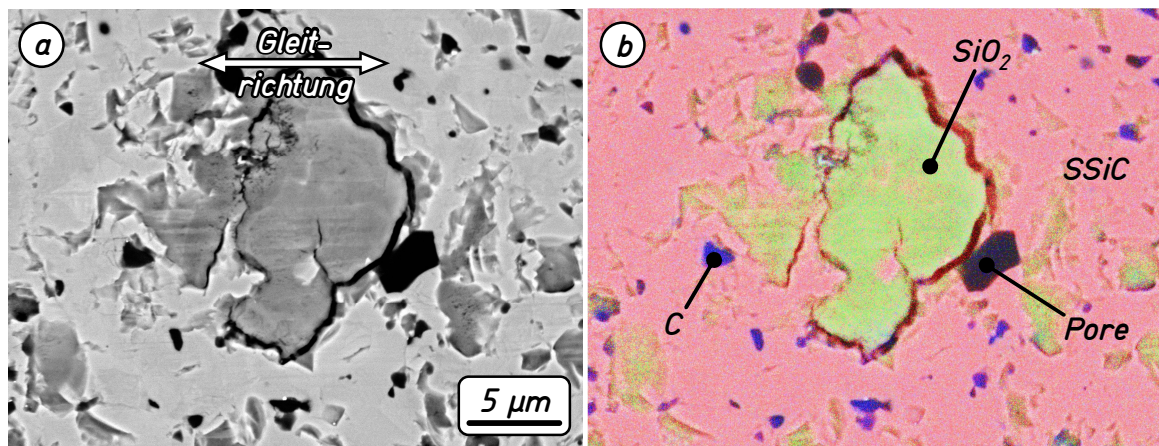


Abbildung 4.36: (a) REM-Aufnahme und (b) überlagertes EDX-Mapping einer Pelletoberfläche nach tribologischer Belastung durch einen Multifrequenztest in feuchter Atmosphäre [78].

Ergebnis macht deutlich, dass dieser Bereich aus einer sauerstoffreichen Siliciumverbindung besteht.

In Abbildung 4.37 ist dargestellt, was als das generelle Erscheinungsbild der Si₃N₄-Oberflächen nach tribologischer Belastung in feuchter Atmosphäre beobachtet wurde. Sowohl rund um die Verschleißspur auf der Platte, als auch an den Rändern der Pellets (nicht dargestellt) fanden sich in der Regel deutliche sichtbare Spuren feinsten, weißlich erscheinender Abriebpartikel. Auf der Oberfläche eines Reibpartners bildeten sich außerdem inselartig belegte Areale, wobei Dicken des Belags von bis zu einem Mikrometer gemessen wurden. Auf der umgebenden Wirkfläche sind die gekrümmten Riefen der Schleifbearbeitung nach dem Triboexperiment noch klar zu erkennen (Abbildung 4.37b und c). Die Wirkfläche des jeweiligen Reibpartners zeigt komplementär zu den bedeckten Arealen des Gegenkörpers einen stärker beanspruchten Bereich, der keine ursprünglichen Schleifriefen erkennen lässt (Abbildung 4.37a und d). In direkter Umgebung dazu sind die Spuren der Schleifbearbeitung hingegen sichtbar, was eine geringere tribologische Belastung dieser lokalen Bereiche vermuten lässt (Abbildung 4.37d).

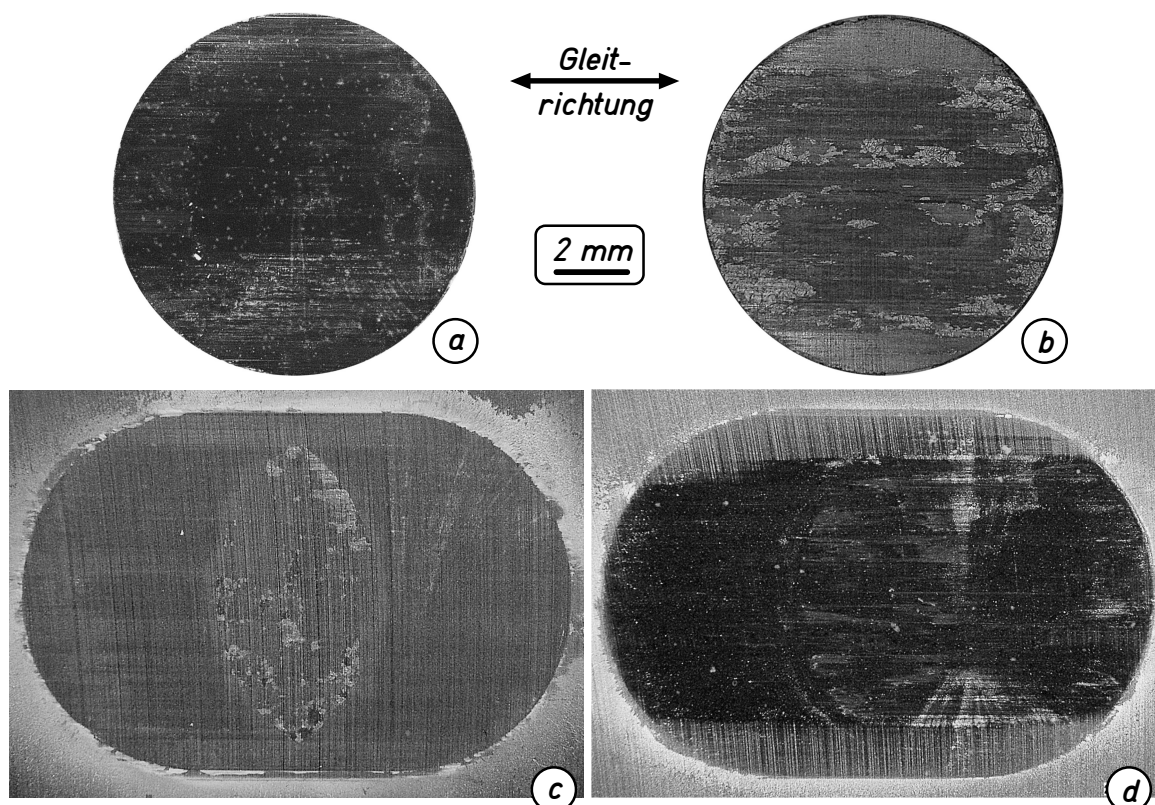


Abbildung 4.37: Exemplarische makroskopische Aufnahmen typischer Erscheinungsbilder von Siliciumnitridproben nach tribologischer Beanspruchung in feuchter Atmosphäre.

Anhand von REM-Aufnahmen lässt sich der dritte Körper als ein flächiger, rissbehafteter Belag mit ausgefranzten Kanten beschreiben (Abbildung 4.38a). Dieser Belag ließ sich nach dem Experiment durch Abwischen mit einem in Isopropanol getränkten Zellstofftuch ebenso entfernen wie durch eine Reinigung der Proben im Ultraschallbad.

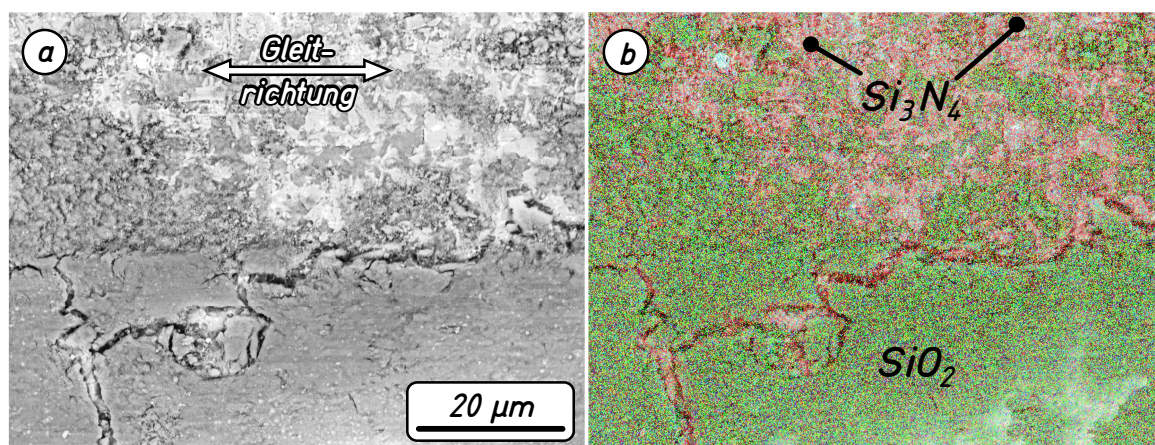


Abbildung 4.38: REM-Aufnahme und überlagertes EDX-Mapping von einem belegtem Areal und dessen Umgebung der in Abbildung 4.37 abgebildeten Pelletoberfläche.

Das in Abbildung 4.38b dargestellte EDX-Mapping zeigt, dass die Schicht hauptsächlich aus oxidiertem Silicium besteht.

Weder nach Versuchen in trockener Luft, noch in Stickstoffatmosphäre wurde diese Art von Tribofilm beobachtet. Die Oberflächen nach Versuchen in nominell wasserfreien Atmosphären erscheinen mit dem bloßen Auge weitestgehend matt (vgl. Abbildung 4.39a und b) und vergleichsweise wenig Abrieb war um die Verschleißspur auf den Platten und am Rand der Pellets zu finden. Verschlissene Si_3N_4 -Proben aus Versuchen unter Einsatz des AOT erschienen makroskopisch nahezu identisch zu den beschriebenen SSiC-Wirkflächen (Abbildung 4.39c).

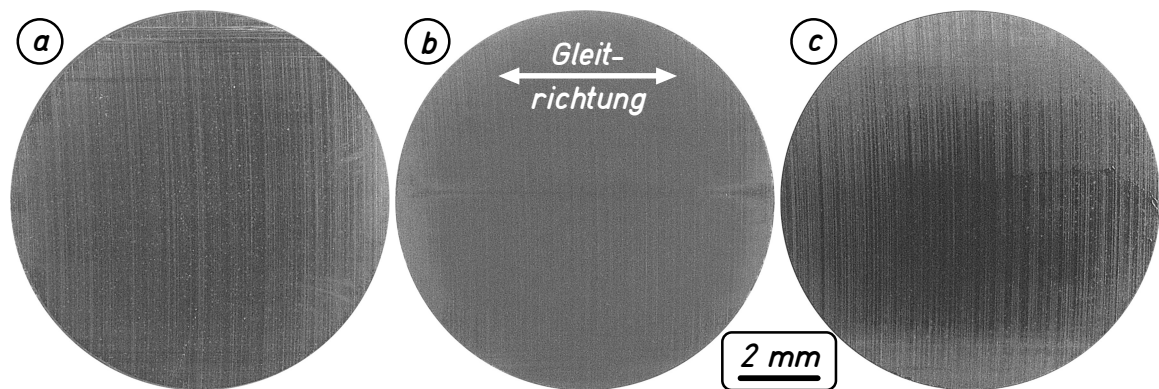


Abbildung 4.39: Si_3N_4 -Pellets nach Einzelfrequenzversuch in (a) trockener Luft, (b) Stickstoff Atmosphäre (jeweils $f = 20$ Hz) und (c) feuchter Luft unter Einfluss von AOT ($f = 10$ Hz).

Abbildung 4.40 zeigt vergleichend REM-Aufnahmen von Siliciumnitridproben, die in Einzelfrequenzversuchen ($f = 20$ Hz) in unterschiedlichen Atmosphären tribologisch belastet wurden. Die Aufnahme der Probe in Abbildung 4.40a wurde an einer Position aufgenommen, die durch einen mit Tribofilm belegten Gegenkörper tribologisch belastet wurde. Sie zeigt, dass diese Bereiche, vor allem entlang der Gleitrichtung, in REM-Aufnahmen glatt erscheinen. Zudem sind vereinzelt Rückstände von Abrieb zu erkennen, welche sich scheinbar an Riefen quer zur Gleitrichtung, welche von der ursprünglichen Schleifbearbeitung herrühren, vermehrt ansammeln (Abbildung 4.40d).

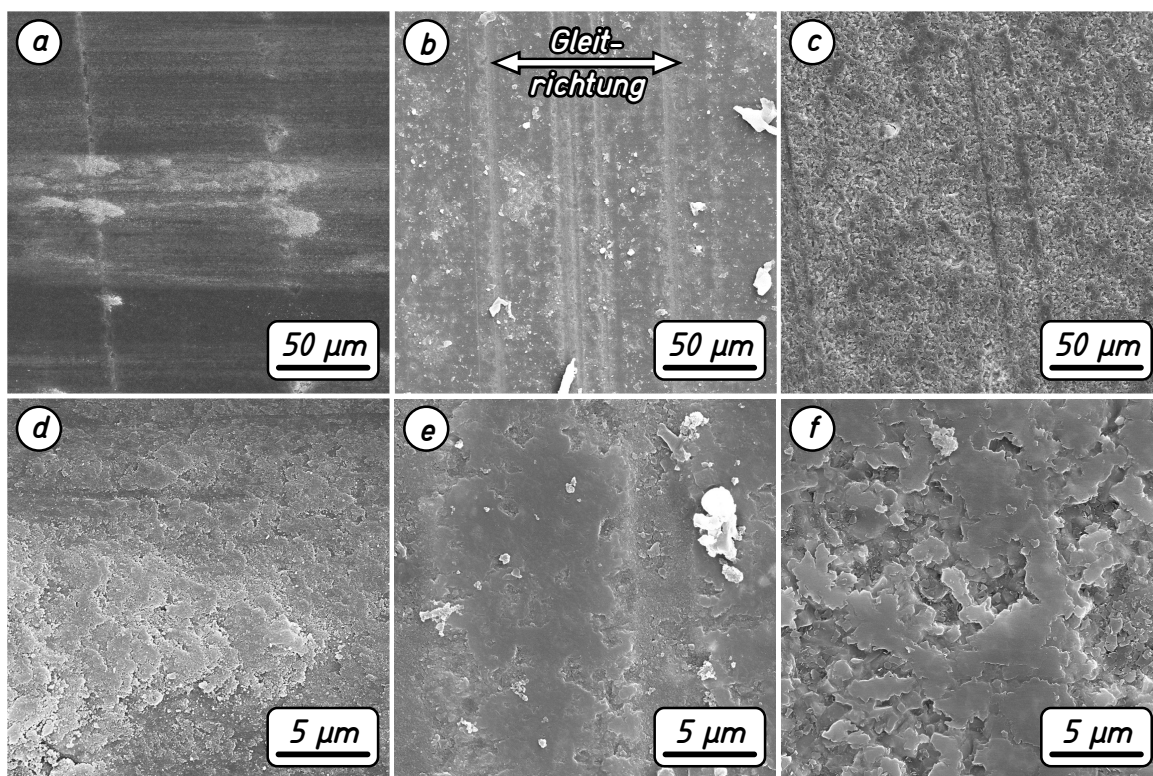


Abbildung 4.40: Siliciumnitrid Oberflächen nach tribologischer Beanspruchung durch einen Einzelfrequenzversuch ($f = 20$ Hz) — (a) und (d) in feuchter Luft, (b) und (e) in trockener Luft, (c) und (f) in Stickstoff Atmosphäre.

Auch auf der REM-Aufnahme der Probenoberfläche, welche in trockener Luft tribologisch belastet wurde, sind noch die Spuren der Schleifbearbeitung anhand von quer zur Gleitrichtung verlaufenden Riefen zu erkennen (Abbildung 4.40b). Die zwischenliegenden Flächen erscheinen bei höheren Vergrößerungen als größere zusammenhängende, scheinbar glatte Bereiche, jedoch durchsetzt mit unscharf begrenzten, ungleichmäßig zerklüfteten Vertiefungen (Abbildung 4.40e). Zudem sind eine Vielzahl an weißlich erscheinenden Partikel über der gesamten Oberfläche verteilt — mutmaßlich handelt sich dabei um Überreste von Schwebeteilchen, welche beim Probenabbau aus dem Tribometer auf die Verschleißspur gespült wurden.

Ein wiederum anderes Erscheinungsbild zeigt die Aufnahme der Probenoberfläche, die sich unter der Gleitbeanspruchung in Stickstoff Atmosphäre ausgebildet hat. Insgesamt ergibt sich ein homogenes Bild der verschlissenen Fläche, ohne dass lose Partikel zu erkennen sind (Abbildung 4.40c). Feine, flachgedrückt wirkende Strukturen scheinen auf einem eher rau wirkenden Untergrund entstanden zu sein, was vor allem bei höherer Vergrößerung erkennbar wird (Abbildung 4.40f).

4.3.4 XPS-Analysen

Analysen verschlissener Oberflächen bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung wurden mittels XPS durchgeführt. Einige repräsentative Ergebnisse sind in Abbildung 4.41 in Form von Tiefenprofilen dargestellt. Für SSiC Platten, welche in feuchter Atmosphäre eingesetzt wurden, konnten häufig hellere und dunklere Bereiche auf der Oberfläche identifiziert werden (vgl. Abbildung 4.32b und Abbildung 4.42), deren Analyse mittels XPS im Wesentlichen zwei zu differenzierende Ergebnisse lieferte. Die Mehrzahl der Proben wies ein chemisches Tiefenprofil wie in Abbildung 4.41a auf, welches nahezu identisch zu den Referenzmessungen unbelasteter Oberflächen (Abbildung 4.5a) ist. Für Messungen, welche hingegen in makroskopisch helleren

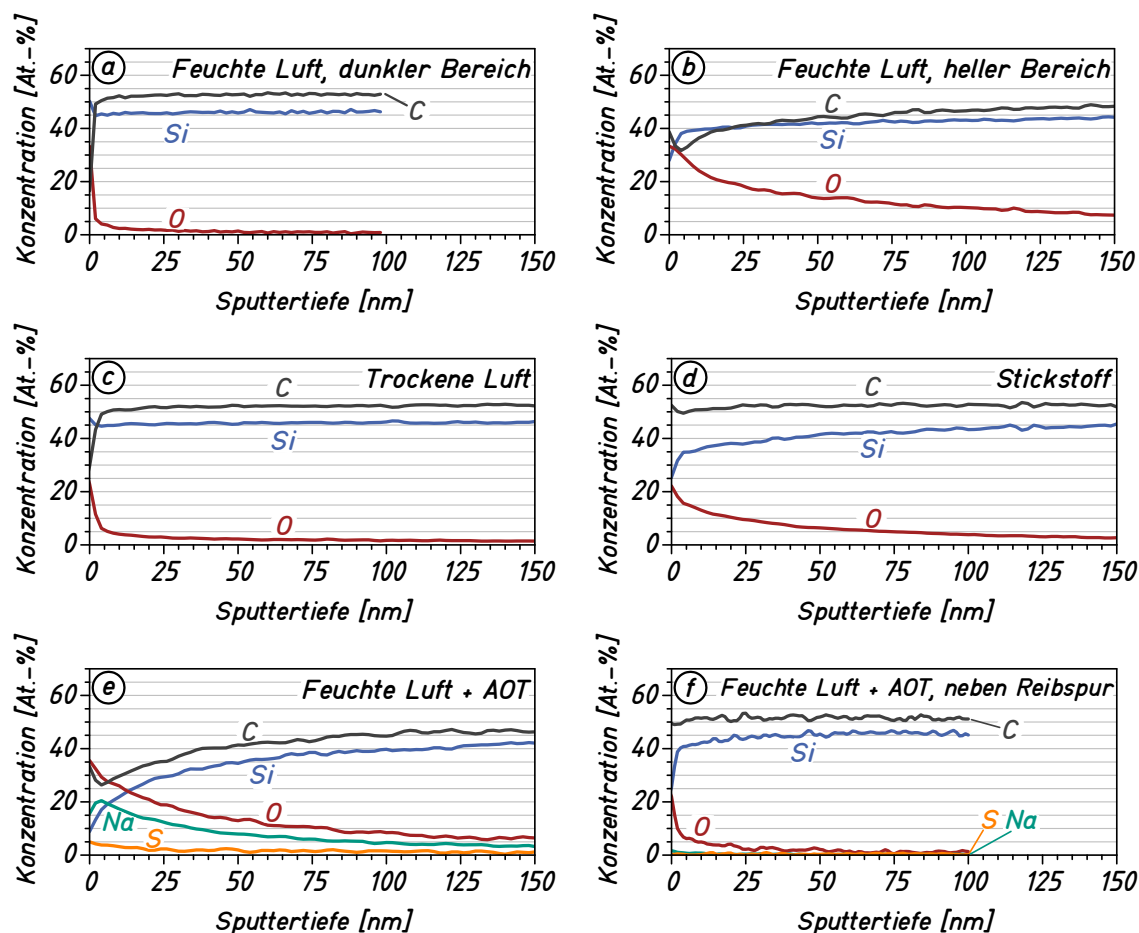


Abbildung 4.41: XPS-Tiefenprofile von SSiC-Wirkflächen nach tribologischer Belastung in Einzelfrequenzversuchen. Versuchs- und ggf. Messbedingungen: (a) Feuchte Luft, $f = 20$ Hz, Messung in dunklem Bereich der Reibspur (vgl. Abbildung 4.42), (b) feuchte Luft, $f = 20$ Hz, Messung in hellem Bereich der Reibspur (vgl. Abbildung 4.42), (c) trockene Luft, $f = 20$ Hz, (d) Stickstoff, $f = 20$ Hz, (e) feuchte Luft, Isooctan mit AOT versetzt, $f = 10$ Hz, (f) Messung außerhalb der Verschleißspur von (e).

Bereichen der in feuchter Luft verschlissenen SSiC-Oberflächen (vgl. Abbildung 4.32b und Abbildung 4.42) gemacht wurden, ergaben sich Tiefenprofile wie in Abbildung 4.41b: Die Sauerstoffkonzentration fällt von ~ 35 At.-% an der Oberfläche allmählich ab, wobei nach 150 nm abgetragenem Material noch knapp 6 At.-% vorhanden sind. Tiefenprofile von Oberflächen nach tribologischer Belastung in trockener Luft (Abbildung 4.41c) weisen nach den ersten 20 nm nur noch Spuren von Sauerstoff auf und sind damit vergleichbar mit den Referenzmessungen für die geschliffene Siliciumcarbid-Oberfläche (vgl. Abbildung 4.5a).

In Abbildung 4.41d ist der Tiefenverlauf für die Elemente Si, C und O für SSiC-Proben nach Experiment in Stickstoffatmosphäre dargestellt. Die Sauerstoffkonzentration beträgt an der Oberfläche ca. 25 At.-%, fällt bereits in den ersten 25 nm auf Werte kleiner 10 At.-% ab und zeigt im weiteren Verlauf eine monoton fallenden Trend. In einer Tiefe von 150 nm beträgt die Sauerstoffkonzentration noch 2,5 At.-%. Die Kohlenstoffkonzentration ist dabei nahezu konstant bei ~ 52 At.-%.

In Abbildung 4.41e ist das Ergebnis für eine Verschleißspur aus einem Versuch unter Einsatz der grenzflächenaktiven Substanz AOT dargestellt. Auffällig ist die erhöhte Natriumkonzentration in Oberflächennähe, mit einem Maximum von ~ 21 At.-% in einer Tiefe von 5 nm. Zudem wurde eine Schwefelkonzentration von ~ 5 At.-% auf der Oberfläche gemessen. Eine Messung der selben Probe, allerdings außerhalb der Reibspur, ist in Abbildung 4.41f dargestellt. Das Ergebnis ist vergleichbar mit den Referenzmessungen für SSiC.

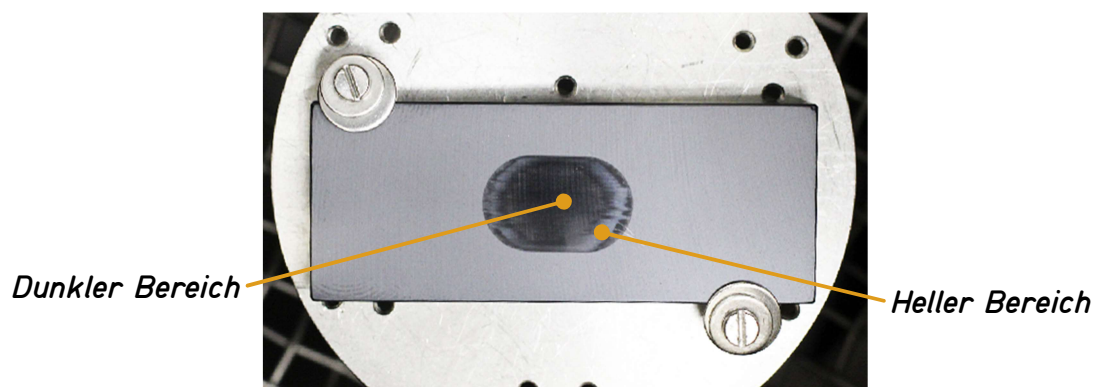


Abbildung 4.42: Fotografie des XPS-Probentisches mit zu analysierender SSiC-Platte (nach tribologischer Belastung in Isooctan, Atmosphäre: feuchte Luft, $f = 20$ Hz, 4000 m Gleitweg). Makroskopisch lassen sich helle und dunkle Bereiche der Verschleißspur unterscheiden.

Ausgewählte Ergebnisse der chemischen Analyse verschlissener Siliciumnitridproben sind in Abbildung 4.43 dargestellt. Für Proben aus Experimenten in feuchter Luft können die Verläufe sehr unterschiedlich aussehen, je nachdem welche Bereiche konkret analysiert wurden. Ein Tiefenprofil für eine Si_3N_4 -Platte nach Versuch in feuchter Luft, welche makroskopisch keinen Tribofilm erkennen ließ, ist in Abbildung 4.43a dargestellt. Das Profil ist mit den Messungen für eine unbelastete Referenzoberfläche (Abbildung 4.5b) nahezu identisch.

In Abbildung 4.43b hingegen ist das Tiefenprofil für eine Pelletoberfläche dargestellt, welches inselartig von Tribofilm bedeckt ist. Die Sauerstoffkonzentrationen beträgt über 50 At.-% an der Oberfläche und sinkt mit zunehmender Sputtertiefe linear auf etwa 30 At.-% bei 200 nm ab. Gleichzeitig steigt die Stickstoffkonzentration von

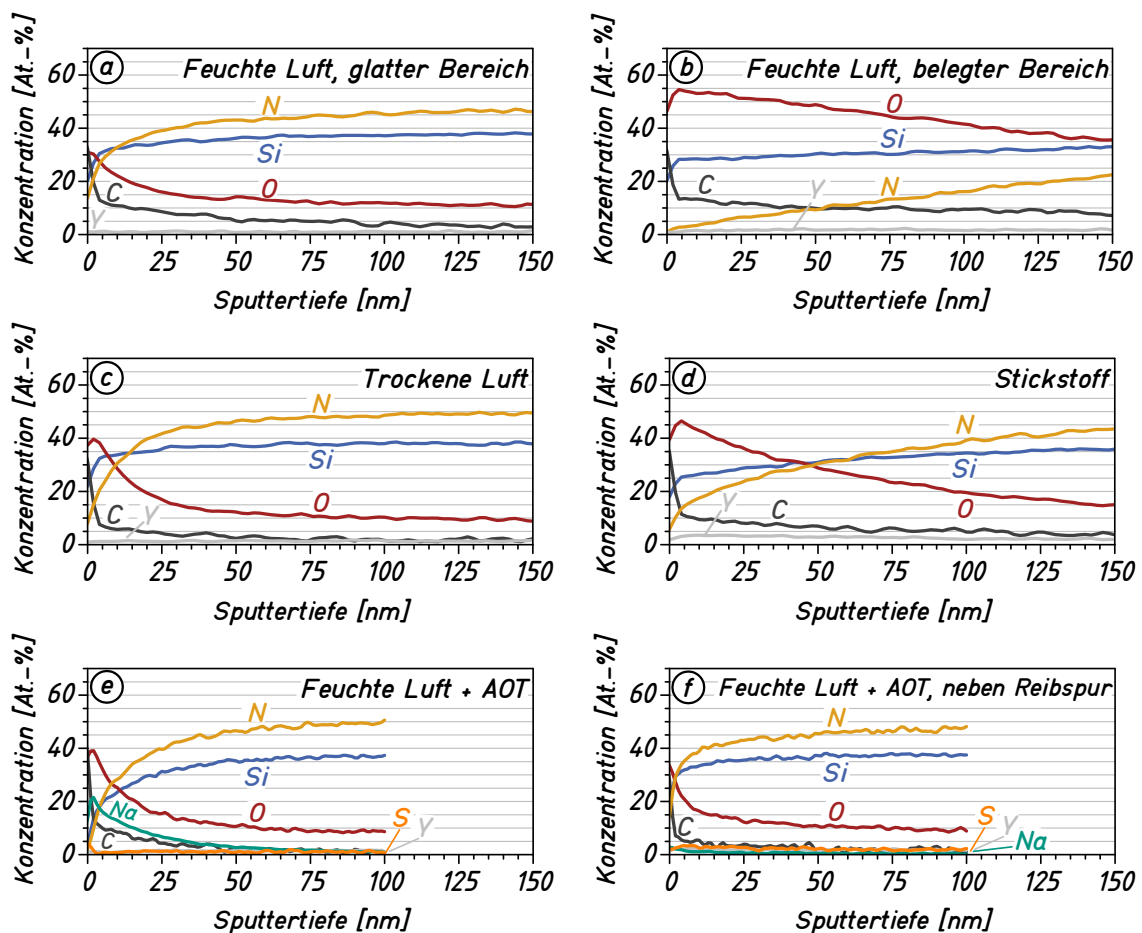


Abbildung 4.43: XPS-Tiefenprofile von Si_3N_4 -Wirkflächen nach tribologischer Belastung in Einzelfrequenzversuchen. Versuchs- und ggf. Messbedingungen: (a) Feuchte Luft, $f = 20$ Hz, Messung einer glatten Reibspur, (b) feuchte Luft, $f = 20$ Hz, Messung eines belegten Bereichs einer Reibspur, (c) trockene Luft, $f = 20$ Hz, (d) Stickstoff, $f = 20$ Hz, (e) feuchte Luft, Isooctan mit AOT versetzt, $f = 10$ Hz, (f) Messung außerhalb der Verschleißspur von (e).

1 At.-% an der Oberfläche ebenfalls linear auf knapp 30 At.-% in einer Tiefe von 200 nm an und entspricht damit bei dieser Tiefe noch nicht dem Wert der Referenzoberfläche (vgl. Abbildung 4.5b).

Die Tiefenprofile für eine Platte aus einem Einzelfrequenzversuch in trockener Luft ist in Abbildung 4.43c dargestellt. Eine erhöhte Sauerstoffkonzentration von ~ 40 At.-% für die ersten 5 nm fällt bis zu einer Sputtertiefe von 60 nm gleichmäßig auf ~ 10 At.-% ab. Daraufhin stimmt die Messung weitestgehend mit dem Tiefenprofil für eine feingeschliffene Referenzoberfläche für Si_3N_4 (Abbildung 4.5b) überein. Ein Tiefenprofil für eine Probe, welche in Stickstoffatmosphäre tribologisch belastet wurde, ist in Abbildung 4.43d dargestellt. Die Sauerstoffkonzentration beträgt an der Oberfläche ~ 40 % und fällt in die Tiefe allmählich ab, auf einen Wert von ~ 10 % bei 200 nm abgetragenem Material. In gleichem Zug steigt der Stickstoffanteil von ~ 10 % auf etwa 50 % an auf einen mit der Referenzmessung vergleichbaren Wert (vgl. Abbildung 4.5b).

In Abbildung 4.43e ist das Ergebnis für eine Verschleißspur aus einem Versuch unter Einsatz von AOT dargestellt. Wie bereits für SSiC beobachtet (Abbildung 4.41e), zeigt sich eine erhöhte Natriumkonzentration in Oberflächennähe, mit einem Maximum von ~ 21 At.-%. Zudem wurde auch für diese Probe eine Schwefelkonzentration von ~ 5 At.-% auf der Oberfläche gemessen. Ebenfalls analog zum SSiC zeigt die Messung außerhalb der Reibspur (Abbildung 4.43f) ein mit der Referenzmessung von Si_3N_4 vergleichbares chemisches Tiefenprofil.

5 Diskussion

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen machen die Komplexität tribologischer Problemstellungen deutlich. Im Folgenden sollen sie in Bezug zum heute gültigen Stand des Wissens gesetzt und im Zuge dessen diskutiert werden. Zunächst wird dazu ein grober Überblick über das tribologische Verhalten der keramischen Werkstoffe zusammengefasst. Im Anschluss werden Erklärungsansätze anhand aufgetretener Phänomene im Detail ausgeführt.

5.1 Überblick

Über eine einfache Integralrechnung lässt sich mit Hilfe des Reibkraftverlaufes und des Gleitweges die Energie, welche im Laufe eines Experiments dissipiert wurde, ermitteln. Diese Energiebeträge sind in Abbildung 5.1a über die Hubfrequenzen für Versuche mit SSiC-Eigenpaarungen aufgetragen; in Abbildung 5.1b die dazugehörigen, nach Versuchsende ermittelten, Verschleißbeträge der Keramikplatten. Für Si_3N_4 sind die entsprechenden Diagramme in Abbildung 5.2a und b dargestellt. Es wird deutlich, dass die Atmosphäre ungeachtet der Tauchbadschmierung — also trotz der Tatsache, dass die Wirkflächen der Proben zu jeder Zeit des entsprechenden Experiments vollständig von Isooctan bedeckt waren — zweifellos einen erheblichen Einfluss auf das tribologische Verhalten der beiden Keramiken hat.

Im Falle des Siliciumnitrids äußert sich dieser Einfluss nur schwach in der Reibung bzw. der dissipierten Energie, jedoch umso stärker in den Verschleißbeträgen (Abbildung 5.2). Für SSiC hingegen gilt das Umgekehrte: Im Frequenzbereich von 2,5 bis 10 Hz ist der Einfluss der Atmosphäre auf die im Versuch umgesetzte Energie signifikant, was allerdings nicht mit den Verschleißbeträgen korreliert (Abbildung 5.1).

Das Auftreten der flüssigen Supraschmierfähigkeit für SSiC bei $f = 20$ Hz in feuchter Atmosphäre verändert die Energiedissipations- und Verschleißraten des Systems derart stark, dass es nicht sinnvoll ist, die ablaufenden tribologischen Prozesse in direkten Bezug zu den niedrigeren Hubfrequenzen zu setzen, obwohl als einziger äußerer Versuchsparameter die Frequenz variiert wurde. Bei der Verwendung eines lasertexturierten Pellets blieb der Übergang in eine Reibungstieflage hingegen trotz

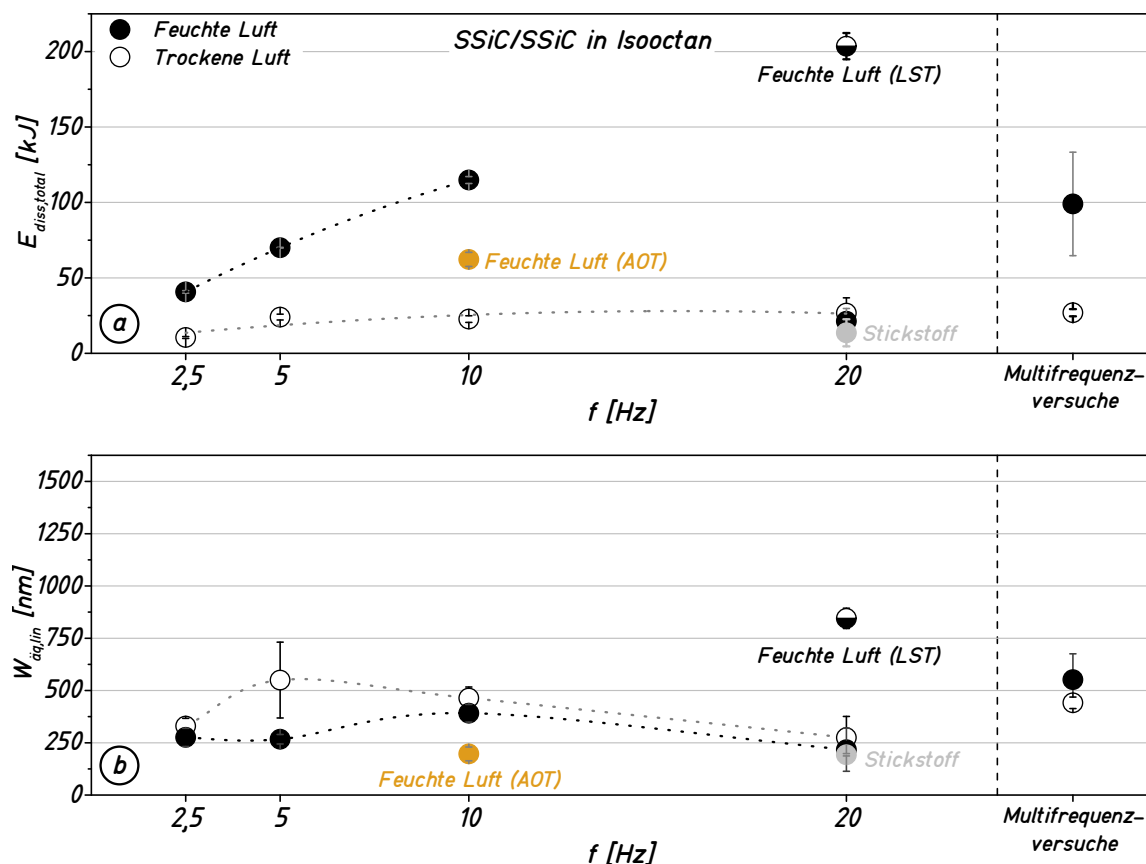


Abbildung 5.1: In Experimenten mit SSiC/SSiC-Paarungen (a) dissipierte Energie und (b) der dabei erzeugte Plattenverschleiß. (Anmerkung: Die eingezeichneten Linien dienen der besseren Lesbarkeit und stellen keinen mathematischen Fit dar; „LST“ kennzeichnet die Ergebnisse für lasertexturierte Proben.)

einer Frequenz von $f = 20$ Hz aus und tatsächlich liegt dieser Datenpunkt in Abbildung 5.1a nahe einer gedanklichen Verlängerung der durch die Frequenzen $f < 20$ Hz gelegten Linie.

Im Vergleich machen die Abbildung 5.1 und 5.2 ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis deutlich, nämlich, dass sich durch den Einsatz minimaler Mengen der oberflächenaktiven Substanz AOT sowohl das Reib- als auch das Verschleißverhalten der beiden Keramiken in feuchter Atmosphäre auf ein nahezu einheitliches Niveau bringen lässt.

Auch der chemische Einfluss einer reinen Stickstoffatmosphäre zeigt erstaunliche Effekte: In Versuchen mit $f = 20$ Hz führte die sauerstofffreie Umgebung materialunabhängig zu geringen Verschleißbeträgen (~ 190 nm), wobei mit Si_3N_4 -Proben im Vergleich zum SSiC rund das zehnfache an Energie umgesetzt wurde (Si_3N_4 : 129 kJ, SSiC: 13,6 kJ).

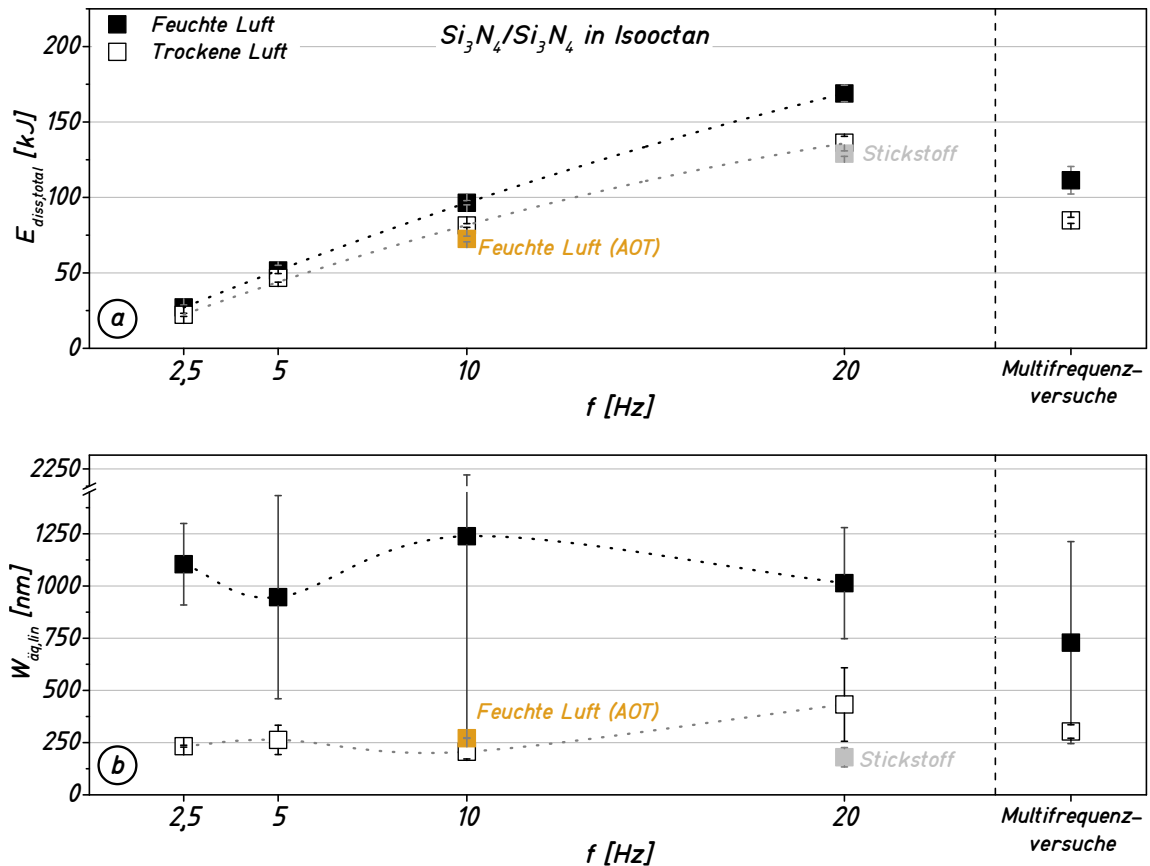


Abbildung 5.2: Wie Abbildung 5.1, aber für Si₃N₄/Si₃N₄-Paarungen.

Um einen vereinfachten Überblick über die Summe der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und die daraus gefolgerten Annahmen festzuhalten, sind in den Abbildungen 5.3 und 5.4 Wechselwirkungen zwischen (äußeren und inneren) Einflussfaktoren und den daraus resultierten Beobachtungen für die untersuchten Tribopaarungen in Form einer Einfluss- bzw. Korrelationsanalyse zusammengefasst. An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Abbildungen unter Einbeziehung aller Annahmen und Schlussfolgerungen des Diskussionsteils erstellt wurde — sie stellt also neben reinen Ergebnissen zu großen Teilen auch die subjektiven Interpretationen der Sachverhalte durch den Autor dar.

Unter dem Begriff „chemische Umgebungseinflüsse“ sind in der Einflussanalyse sowohl die unterschiedlichen Atmosphären, als auch die oberflächenaktive Substanz AOT-SE zusammengefasst. Werte aus Rauheitsmessungen, aber auch subjektive Eindrücke der Probenoberflächen wie der Reflexionsgrad und scheinbare Homogenität sind unter dem Überbegriff „Beschaffenheit Kontaktflächen“ zusammengefasst. Mit

Einfluss von... auf... bzw. Korrelation von... und...

	Frequenz	Umgebungseinflüsse	Lasertexturierung	Mischreibungskoeffizient	Auftreten Supraschmierung	Supra-Reibungskoeffizient	Verschleißrate	Verschleißbetrag	Beschaffenheit Kontaktflächen	Verschleißpartikel Eigenschaften	Konformität Kontaktflächen
Frequenz	...	n.a.	n.a.	+	++	+	++ ¹	o	o	o	o
Umgebungseinflüsse	n.a.	...	n.a.	++	+	o	++	+	+	++	o
Lasertexturierung	n.a.	n.a.	...	+	++	o	o	++	o	+	o
Mischreibungskoeffizient	n.a.	n.a.	n.a.	...	o	o	+ ¹	o	o	o	o
Auftreten Supraschmierung	n.a.	n.a.	n.a.	o	...	o	++	o	o	+	o
Supra-Reibungskoeffizient	n.a.	n.a.	n.a.	o	o	...	o	o	o	o	o
Verschleißrate	n.a.	n.a.	n.a.	o	o	o	...	++	o	o	o
Verschleißbetrag	n.a.	n.a.	n.a.	o	o	o	++	...	++	o	+
Beschaffenheit Kontaktflächen	n.a.	n.a.	n.a.	+	o	o	++	o	...	o	+
Verschleißpartikel Eigenschaften	n.a.	n.a.	n.a.	++	+	+	++	+	++	...	o
Konformität Kontaktflächen	n.a.	n.a.	n.a.	o	++	+	+	+	o	o	...

Abhängigkeiten (rows 1-3)
Korrelationen (rows 4-12)

Abbildung 5.3: Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Einflussfaktoren und dem tribologischen Verhalten für selbstgepaartes SSiC unter reversierender, Isooctan-geschmierter Gleitbeanspruchung.

Legende: n.a. – nicht anwendbar, o – kein signifikanter Zusammenhang, + – schwacher Zusammenhang, ++ – starker Zusammenhang, ¹ – Zusammenhang nur bei Versuchen in trockener Luft erkennbar.

„Konformität Kontaktflächen“ ist die Ebenheit nach der Probenpräparation, als auch während der tribologischen Belastung entstehende Gestaltabweichungen gemeint.

Einfluss von... auf... bzw. Korrelation von... und...

	Frequenz	Umgebungseinflüsse	Lasertexturierung	Mischreibungskoeffizient	Auftreten Supraschmierung	Supra-Reibungskoeffizient	Verschleißrate	Verschleißbetrag	Beschaffenheit Kontaktflächen	Verschleißpartikel Eigenschaften	Konformität Kontaktflächen
Frequenz	...	n.a.	n.a.	+	n.a.	n.a.	++	o	o	o	o
Umgebungseinflüsse	n.a.	...	n.a.	+	n.a.	n.a.	++	++	++	++	++
Lasertexturierung	n.a.	n.a.	...	o	n.a.	n.a.	o	o	o	o	o
Mischreibungskoeffizient	n.a.	n.a.	n.a.	...	n.a.	n.a.	+	o	o	o	o
Auftreten Supraschmierung	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	...	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Supra-Reibungskoeffizient	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	...	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Verschleißrate	n.a.	n.a.	n.a.	o	n.a.	n.a.	...	+	o	o	o
Verschleiß betrag	n.a.	n.a.	n.a.	o	n.a.	n.a.	+	...	++	o	o
Beschaffenheit Kontaktflächen	n.a.	n.a.	n.a.	o	n.a.	n.a.	o	o	...	+	o
Verschleißpartikel Eigenschaften	n.a.	n.a.	n.a.	o	n.a.	n.a.	++	++	++	...	++
Konformität Kontaktflächen	n.a.	n.a.	n.a.	o	n.a.	n.a.	o	o	o	o	...

Abhängigkeiten (rows 1-3)
Korrelationen (rows 4-11)

Abbildung 5.4: Wie Abbildung 5.3, aber für Si_3N_4 .

Wie lassen sich all die im Rahmen der experimentellen Arbeit gemachten Beobachtungen erklären? Eine einfache, allgemeine Beschreibung des tribologischen Verhaltens der untersuchten Systeme über verschiedene Versuchsbedingungen hinweg, ist durch die zahlreichen wechselwirkenden Effekte und die für einen Teil der Experimente beobachtete hohe Streuung (vgl. Abbildung 4.10) schwierig. Ursache-Wirkung-Zusammenhänge lassen sich häufig nur für kleine Teilmengen der Versuchsdaten finden, was eine rein an Versuchsparametern orientierte Diskussion der Ergebnisse — beispielsweise mit Unterkapiteln wie: „*Einfluss der Hubfrequenz auf das Verschleißverhalten von SSiC*“ — nicht zielführend macht. Der Diskussionsteil dieser Arbeit ist daher unterteilt in die Kapitel 5.2: Flüssige Supraschmierfähigkeit und

Kapitel 5.3: Chemische Einflüsse, innerhalb derer anhand konkreter Ergebnisse auf die im Kontakt ablaufenden Prozesse detailliert eingegangen wird.

5.2 Flüssige Supraschmierfähigkeit

In den mit selbstgepaartem Siliciumcarbid durchgeführten Experimenten in Isooctan traten regelmäßig Reibkoeffizienten von $\mu < 0,003$ auf (vgl. Abbildung 4.6, Abbildung 4.8 und Abbildung 4.10). Das Phänomen wurde sowohl während Versuchen in feuchter Luft, als auch in Stickstoffatmosphäre beobachtet, also einer nominell sauerstoff- und wasserfreien Umgebung. Im ersten Moment erscheinen derart niedrige Reibzahlen rätselhaft: Isooctan hat vergleichsweise schlechte Schmiereigenschaften, die Viskosität bspw. beträgt nur knapp die Hälfte der von Wasser und ist damit bis zu zwei Größenordnungen von vielen konventionellen Schmierstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis entfernt [1]. Das verwendete Isooctan war frei von Additiven, welche die Reibung hätten herabsetzen können und ebenso ist durch die nominell wirkende Flächenpressung von $\sim 2,8$ MPa nicht mit einer signifikanten Viskositätszunahme zu rechnen [79]. Zudem wurde eine reversierende Gleitbewegung zur tribologischen Charakterisierung genutzt — was zum Zusammenbruch etwaig vorhandener, oberflächentrennender Schmierfilme in einer Vielzahl von technischen Systemen führt [38,80].

In der Literatur lassen sich sehr verschiedene Erklärungsansätze im Zusammenhang mit flüssiger Supraschmierfähigkeit von selbstgepaarten Nichtoxidkeramiken finden — nach Kenntnis des Autors allerdings fast ausschließlich im Zusammenhang mit Wasser bzw. wässrigen Lösungen oder ähnlich polaren Flüssigkeiten mit funktionellen Gruppen [4,22,24,31,42,81].

Hierbei wird der Effekt in zahlreichen Publikationen auf die sich ausbildenden Oberflächenladungen, Ionen-basierte Wechselwirkungen und Eigenschaften tribochemischer Reaktionsprodukte zurückgeführt [24,29,42,82,83]. Der von Kato *et al.* vorgestellte Erklärungsansatz stützt sich auf der Annahme, dass sich in wässrigem Medium auf den Oberflächen der Keramik eine selbstheilende Deckschicht durch Anlagerung von kolloidalem Siliciumdioxid ausbildet. Bedingt durch das wässrige Zwischenmedium werden die Oberflächen zudem hydroxiliert, es bilden sich also polare Silanol-Gruppen aus. Dadurch werden mutmaßlich zwei Mechanismen in Gang gesetzt: Zum einen soll über Wasserstoffbrückenbindungen eine schwach gebundene Monolage aus

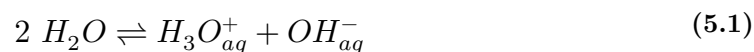
Wassermolekülen ausgebildet werden, welche unter Relativbewegung leicht abgeschert werden kann und so zu niedrigen Reibzahlen führt. Zum anderen sollen im Wasser gelöste Ionen von den Oberflächen angezogen werden und sich elektrochemische Doppelschichten ausbilden, so dass der Geschwindigkeitsunterschied der Reibpartner in einer diffusen Doppelschicht praktisch reibungsfrei akkomodiert werden kann.

Es stellt sich die Frage, ob dieser Erklärungsansatz für die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen plausibel ist. Um den Sachverhalt näher zu beleuchten, sind in Tabelle 5.1 die Eigenschaften von Isooctan denen von Wasser gegenübergestellt.

Tabelle 5.1: Eigenschaften von Wasser und Isooctan nach [84–86].

<i>Kennwert und Kürzel</i>	<i>Einheit</i>	<i>Wasser, hochrein</i>	<i>Isooctan</i>
Polaritätsindex P'	[-]	10,2	0,1
Relative Permeabilitätszahl ε_r	[-]	79,7	1,9
Elektrische Leitfähigkeit λ_{el}	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	$55000 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-6}$
Löslichkeit in Wasser	[ppm]	n.a.	2,2
Löslichkeit in Isooctan	[ppm]	110	n.a.

Der Vergleich macht insbesondere deutlich, wie sehr sich die elektrochemischen Eigenschaften der beiden Flüssigkeit voneinander unterscheiden. Wassermoleküle liegen bedingt durch den Elektronegativitätsunterschied von Sauerstoff- und Wasserstoffatomen bei Standardbedingungen als permanente Dipole vor, es handelt sich um eine polare Flüssigkeit. Zudem entsteht durch Eigendissoziation ein chemisches Gleichgewicht aus Kationen (Hydronium-Ionen), Anionen (Hydroxid-Ionen) und Wassermolekülen gemäß Reaktionsgleichung (5.1). Dadurch weist selbst reinstes Wasser eine gewisse elektrische Leitfähigkeit auf.



Mit Hilfe der relativen Permeabilitätszahl ($\varepsilon_r \approx 80$) lässt sich abschätzen, ab welchem Mittelpunktabstand zwei geladene Atome oder Moleküle nicht mehr spontan zu einer neutralen Verbindung rekombinieren. In Wasser beträgt dieser Abstand bspw. für Kochsalz (NaCl) 0,7 nm, so dass der ionische Charakter durch eine Hydrathülle aus Wassermolekülen stabilisiert werden kann: Das Salz liegt in gelöster, ionischer Form im Wasser vor und fällt nicht aus [87].

Isooctan (2-2-4 Trimethylpentan) hingegen ist mit einem Polaritätsindex von 0,1 einer der unpolarsten Vertreter der ohnehin als unpolar eingestuften Kohlenwasserstoffverbindungen [85]. Eine Eigendissoziation des Moleküls, wie sie für Wasser auftritt, ist praktisch ausgeschlossen. Die geringe dielektrische Konstante ($\epsilon_r \approx 1,9$) hat außerdem zur Folge, dass gegenteilig geladene Teilchen in Isooctan über sehr viel größere Distanzen wechselwirken als es in Wasser der Fall ist und letztendlich zu ladungsneutralen Komplexen rekombinieren können [87,88]. Diese Gegebenheit führt dazu, dass geladene Teilchen (wie gelöste Ionen oder geladen Partikel, welche durch die tribologische Belastung entstehen können [41,89–91]) im unpolaren Isooctan praktisch nicht ohne weiteres stabil vorliegen [92].

Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht in reinem Isooctan äußerst unwahrscheinlich. Wasserstoffbrückenbindungen erscheinen vor dem Hintergrund des unpolaren Charakters der Isooctanmoleküle bzw. des Fehlens von Atomen mit freien Elektronenpaaren als entscheidender Mechanismus für die niedrigen Reibwerte nicht naheliegend [86].

Fischer *et al.* erklärten ihre Beobachtung von Reibwerten unter $\mu = 0,003$ mit Hilfe eines anderen Ansatzes. Bei Betrachtung der Verschleißflächen ihrer Proben fanden sie sehr glatte, gleichmäßige Oberflächen, mit klaren Anzeichen tribochemischen Verschleißes. Sie vermuteten, dass Siliciumnitrid und Siliciumcarbid durch die tribologische Belastung in wässriger Umgebung tribo-chemisch poliert werden und dass zusätzlich die sich bildenden weichen, plastisch verformbaren Siliciumhydroxidverbindungen eine Homogenisierung der Lastverteilung herbeiführen [21,93]. In diesem Zusammenhang wird häufig auch vom sogenannten Rehbinder-Effekt gesprochen, welcher eine Veränderung der Fließspannung an der Oberfläche eines Materials bei Adsorption bestimmter Moleküle bewirkt und in gewissen Grenzen sogar die plastische Verformung keramischer Oberflächen ermöglicht [10]. Die niedrige Reibung führten sie in Folge ihrer Beobachtungen letztendlich ausschließlich auf einen Übergang des Systems von der Mischreibung in das hydrodynamische Reibungsregime zurück. Nach ihren Berechnungen lag dabei ein Schmierfilm von lediglich 70 nm vor, welcher nach erfolgter Einglättung ausreichend für die vollständige Trennung der Oberflächen war [23].

Prinzipiell könnte ein solcher Übergang von der Mischreibung in die Hydrodynamik auch für das im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Tribosystem möglich sein. Vor allem nach längerer tribologischer Belastung in feuchter Atmosphäre erschienen die

Reibspuren auf den Siliciumcarbid-Proben makroskopisch spiegelglatt. REM-Aufnahmen von entsprechenden Probenoberflächen (Abbildung 4.33a) ähneln stark jenen von polierten Oberflächen (Abbildung 3.1a). Die Rauheitsmessungen über längere Messstrecken mittels Tastschnittgerät (Abbildungen 4.25 – 4.28) zeigen, dass die Kontaktflächen der SSiC Proben allesamt niedrigere Rauheitswerte aufweisen als die initial feingeschliffene Oberfläche (Abbildung 4.2). Zum Teil wurde in den Versuchen allerdings so wenig Material abgetragen, dass das Erscheinungsbild noch deutliche an die initiale zerklüftete, geschliffene Oberfläche erinnert (Abbildung 4.29a und Abbildung 4.34). Dennoch bestätigen die AFM-Messungen mit minimalen Werten um $S_a \approx 2$ nm, dass sich in feuchter Atmosphäre und Stickstoff auf den wenigen tragenden, plateauartigen Oberflächenanteilen auch in Isooctan außerordentlich glatte Topographien ausgebildet haben (Abbildung 4.30). Durch zwei analytische Abschätzungen soll daher im Folgenden überprüft werden, ob trotz der geringen Viskosität des Isooctans eine vollständige Trennung der Oberflächen durch einen tragenden Flüssigkeitsfilm in den Versuchen möglich sein könnte.

Das experimentelle Setup wird dazu in vereinfachter Form betrachtet: Beide Probenoberflächen werden als perfekt eben und glatt angenommen. In Anbetracht der Tatsache, dass durch sorgfältige Probenpräparation in der Tat die relevanten Bereiche der Proben mit geringen Gestaltabweichungen 1. und 2. Ordnung realisiert werden konnten (Abbildung 4.1) und davon auszugehen ist, dass die Oberflächen sich im Laufe des Versuches weiter aneinander anpassen (Abbildung 5.5), erscheint diese Vereinfachung legitim.

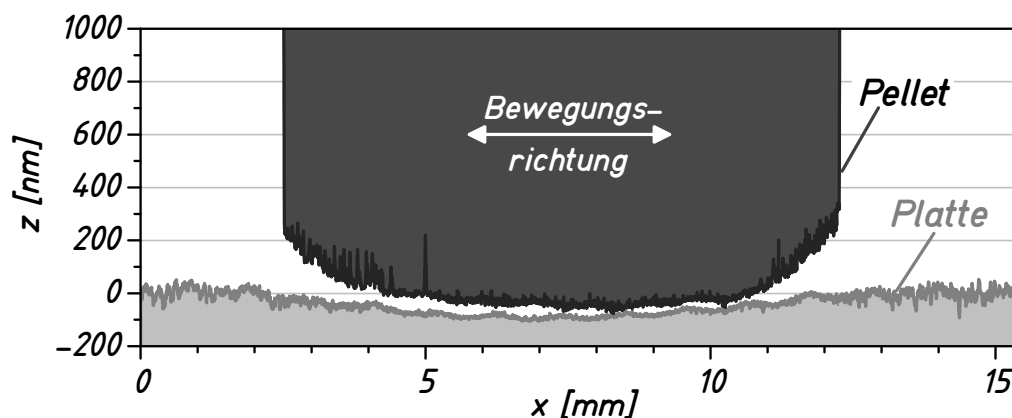


Abbildung 5.5: Profilschnitt eines SSiC-Pellets und dazugehöriger SSiC-Platte. Gemessen nach einem Versuch in dem die flüssige Supraschmierfähigkeit auftrat ($f = 20$ Hz, Stickstoffatmosphäre) [78].

In dieser ersten Betrachtung sei die Pelletoberfläche relativ zur Oberfläche der Platte leicht geneigt (im Experiment möglich durch den Einsatz eines selbstausrichtenden Pellethalters). Dadurch bildet sich effektiv ein hydrodynamischer Schmierpalt aus, der sich durch unterschiedliche Höhen an Ein- und Auslass auszeichnet. Die Lösung einer vereinfachten Form der 1-dimensionalen Reynoldsgleichung nach [94] ermöglicht es abzuschätzen, bei welcher minimalen Schmierfilmdicke die aufgebrachte Normalkraft vom Schmierfilm allein übertragen werden kann (Gleichung (5.2)).

$$F_N = C_1 \left(\frac{\eta v A L}{h_0^2} \right) \quad (5.2)$$

Hierbei bezeichnet F_N die Normalkraft, C_1 einen durch die Neigung des Pellets bestimmten Vorfaktor, η die dynamische Viskosität des Isooctans, v die Gleitgeschwindigkeit, A die scheinbare Kontaktfläche und L die Länge des Schmierpaltens. Die Berechnung ergibt für die Geometrie eines Pellets unter Annahme eines optimalen Neigungswinkels ($C_1 \approx 0,16$) in einem Experiment mit einer Hubfrequenz von $f = 20$ Hz eine theoretische Schmierfilmdicke von $h_{min} \approx 265$ nm in der Mitte eines Hubes, wo die Maximalgeschwindigkeit von ~ 315 mm/s erreicht wird.

Für Proben mit niedriger Rauheit und hoher Konformität über den gesamten Gleitweg hinweg könnte diese Schmierfilmdicke durchaus groß genug sein um die Oberflächen der Paarung vollständig voneinander zu trennen und das System im hydrodynamischen Regime operieren zu lassen. Allerdings wurden die Experimente unter Verwendung einer reversierenden Relativbewegung durchgeführt: Was passiert also bei niedrigeren Gleitgeschwindigkeiten während eines Hubes bzw. letztendlich an den Umkehrpunkten, an denen die entscheidende Geschwindigkeitskomponente gegen null geht und das System regelmäßig einen kurzen Moment lang praktisch stillsteht?

Um diese Frage zu beantworten, wird nun das System zu einem Zeitpunkt ohne translatorische Relativbewegung zwischen den Körpern betrachtet. Weiterhin gilt die Annahme, dass die Oberflächen perfekt glatt und eben seien, in diesem Fall jedoch ohne eine Neigung zwischen Pellet und Platte. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Zeit berechnen, welche benötigt wird um einen Flüssigkeitsfilm bestimmter Dicke und Viskosität durch eine aufgebrachte Normalkraft aus dem Spalt zwischen Pellet und Platte zu verdrängen [94]:

$$\frac{2F_N}{3\eta\pi R^4} t = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad (5.3)$$

F_N steht dabei für die wirkende Normalkraft, η für die Viskosität der Flüssigkeit, R für den Radius des Pellets, h_0 die Ausgangshöhe, h die Zielhöhe und t die benötigte Zeit um die Dicke des Flüssigkeitsfilmes von h_0 auf h zu verringern.

Unter Verwendung der durch das Experiment vorgegebenen Werte ergibt sich beispielsweise eine Dauer von $t \approx 52$ ms um einen Isooctanfilm um $\Delta h = 90$ nm von ursprünglichen $h_0 = 265$ nm auf $h = 175$ nm während des Stillstands am Totpunkt zu reduzieren. Vor dem Hintergrund, dass die Periodendauer eines Hubes bei einer Frequenz von $f = 20$ Hz insgesamt jedoch lediglich $T_{Hub} = 50$ ms beträgt, wird deutlich, dass unter Umständen die Zeit schlicht zu kurz ist, als dass während des Stillstandes genug Isooctan aus dem Schmierpalt gepresst werden würde, um einem Schmierfilmabriss mit anschließendem Festkörperkontakt der Reibpartner zu bewirken.

Den Ergebnissen dieser beiden Abschätzungen zufolge scheint es möglich zu sein, dass ein Film aus niedrigviskosem Isooctan, der sich im Zuge der höheren Gleitgeschwindigkeiten während eines Hubes ausbildet, selbst bei Umkehrung der Gleitrichtung aufgrund der Systemträgheit stabil bleibt und die flüssige Supraschmierfähigkeit damit auf strömungsmechanische Effekte zurückzuführen ist.

Zu diesem Erklärungsansatz passen unter anderem auch die Beobachtungen, die mit lasertexturierten Pellets gemacht wurden (Abbildung 4.18, Abbildung 4.19 und Abbildung 5.6): In keinem der Experimente wurde ein entsprechender Wechsel in die Reibungstieflage und damit flüssige Supraschmierfähigkeit beobachtet. Die Kanalstrukturen scheinen demnach entweder den Aufbau eines Schmierfilms zu erschweren, noch wahrscheinlicher jedoch den Abbau des Selbigen an den Umkehrpunkten der Bewegung zu erleichtern. Durch die etwa $10 \mu\text{m}$ tiefen und $100 \mu\text{m}$ breiten Kanäle kann das Isooctan am Totpunkt wesentlich einfacher bzw. in kürzerer Zeit aus dem Spalt zwischen Pellet und Platte verdrängt werden. Das Tribosystem operiert als Folge also über die gesamte Versuchsdauer hinweg im Zustand der Mischreibung. Vergleichbare Beobachtungen wurden für eine aus gekreuzten Kanälen bestehende Mikrotexturierung gemacht. An Öl-geschmierten 100Cr6/Saphir-Paarungen konnte gezeigt werden, dass die Schmierfilmdicke, welche sich durch die Relativbewegung einstellt, im Vergleich mit untexturierten Referenzoberflächen durch die Kanäle deutlich reduziert wurde [73].

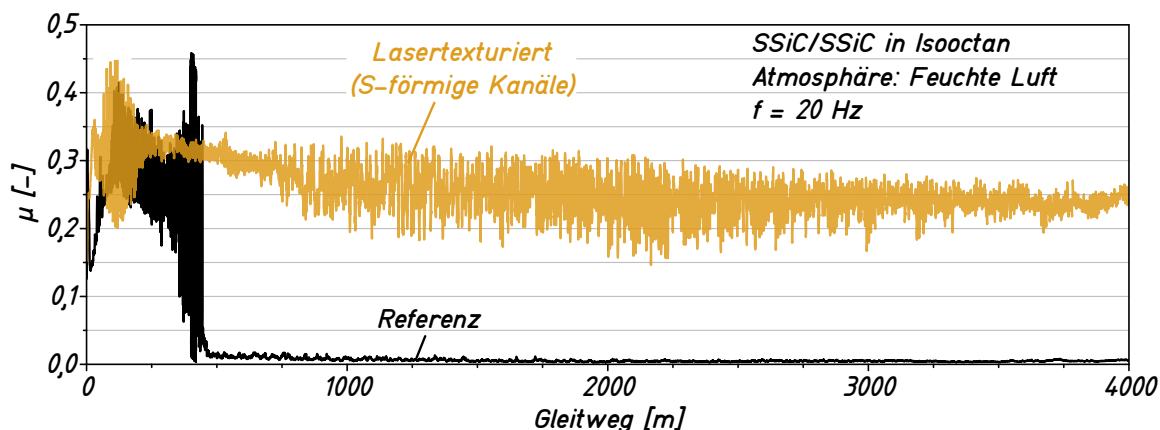


Abbildung 5.6: Vergleich des Reibverhaltens von lasertexturierten mit untexturierten Proben.

In den Experimenten unter Verwendung des Multifrequenzprogrammes wurde vielfach beobachtet, dass durch den Wechsel von einer Frequenzstufe zur nächst niedrigeren ebenfalls einen Wechsel von Reibungstief- zu Reibungshochlage erfolgte (Abbildung 4.10 und Abbildung 5.7a). Daraufhin wurde in einem gesondert durchgeführten Experiment zusätzlich untersucht, wie robust der Zustand der Supraschmierfähigkeit in Bezug auf Änderungen der Hubfrequenz ist. Nach Erreichen des Zustandes ($f = 20$ Hz in feuchter Atmosphäre) führte ein Herabsetzen der Frequenz auf $f < 20$ Hz nach kurzer Zeit einen Wechsel in die Reibungshochlage herbei (vgl. Abbildung 5.7a), welcher wiederum umgekehrt durch Erhöhen der Frequenz rückgängig gemacht werden konnte (Abbildung 5.7b). Wurde hingegen die Hubfrequenz manuell erhöht, kurzzeitig auf bis zu $f = 37,5$ Hz, zeigte die Reibzahl dabei nur insignifikante

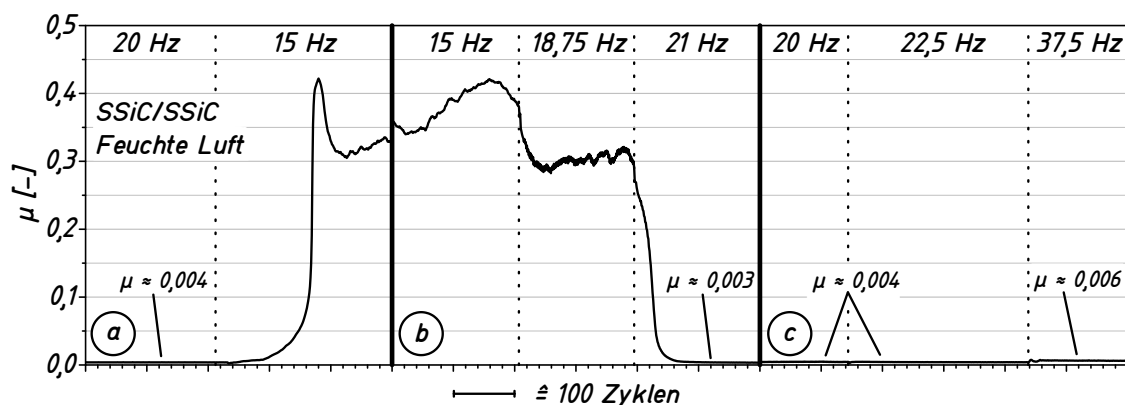


Abbildung 5.7: Auswirkungen von Hubfrequenzänderungen für SSiC-Paarungen, welche den Zustand der Supraschmierfähigkeit erreicht haben: (a) Senken der Hubfrequenz führt häufig zum Wechsel aus der Supraschmierung in die Reibungshochlage, (b) durch anschließende Erhöhung der Hubfrequenz stellt sich der Zustand der Supraschmierung rasch erneut ein, (c) Frequenzen $f > 20$ Hz resultieren in minimalen Unterschieden des Reibkoeffizienten.

Änderungen (Abbildung 5.7c). Diese Frequenzabhängigkeiten — und damit Gleitgeschwindigkeitsabhängigkeiten — sind weitere Indizien welche für die Theorie der hydrodynamisch induzierten Supraschmierfähigkeit sprechen.

In den Voruntersuchungen zu dieser Arbeit wurde zudem beobachtet, dass auch die initiale Ebenheit der Plattenoberfläche einen Einfluss auf den Übergang in die Reibungstieflage hat. Für Platten, welche bezüglich der Gleitbewegung ungünstig orientierte Unebenheiten von mehr als etwa $2\ \mu\text{m}$ aufwiesen (vgl. Abbildung 5.8), wurde der Übergang in die Supraschmierfähigkeit nicht beobachtet.

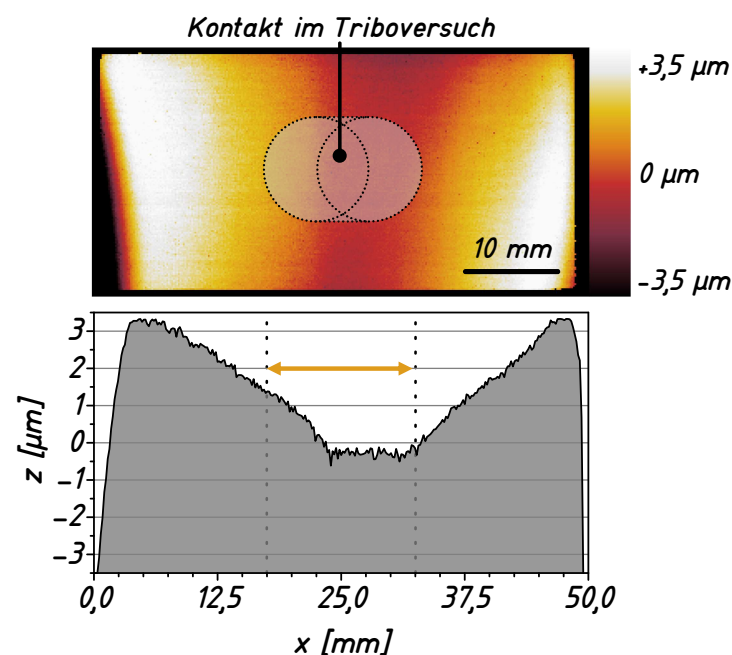


Abbildung 5.8: Initiale Topographie einer SSiC-Platte, für die der Zustand der Supraschmierfähigkeit im Experiment nicht eintritt.

Dies lässt sich womöglich durch die geringen Verschleißbeträge für die Experimente mit Siliciumcarbid erklären (vgl. Abbildung 4.22 und Abbildung 5.1b): Wenn die Proben nicht bereits zu Beginn ein hohes Maß an Konformität aufweisen, können sich die Oberflächen von Pellet und Platte im Zuge des Einlaufes nicht ausreichend gut aneinander anpassen und ein Übergang in das hydrodynamische Regime bleibt in Folge dessen aus. Da sich eine gewisse Streuung der Oberflächenqualitäten mit den verwendeten Methoden der Probenpräparation nicht vermeiden lässt, sind daher auch die unterschiedlich ausgeprägten Einlaufphasen bei nominell identischen Bedingungen (vgl. Abbildung 4.6b) höchstwahrscheinlich auf die jeweils individuelle Konformität der initialen Kontaktflächen von Pellet und Platte zurückzuführen.

5.3 Chemische Einflüsse

Betrachtet man jene Experimente bzw. Zeitabschnitte von Experimenten, in denen die Reibpartner nicht nahezu reibungsfrei übereinander gleiten, zeigt sich, welche große Rolle chemischen Einflüssen auf die ablaufenden Prozesse zwischen den Keramikoberflächen unter tribologischer Belastung zukommt. Erstaunlich ist, dass die beiden untersuchten Keramiken äußerst unterschiedlich auf den Einfluss von **Feuchtigkeit** reagieren. In Experimenten mit SSiC zeigte das System vornehmlich eine Reaktion in Form von drastischen Änderungen des Mischreibungskoeffizienten. Während — unabhängig vom gewählten Versuchsprogramm — in Experimenten in trockener Luft gleichmäßige Reibkräfte ohne nennenswerte Peaks beobachtet wurden (Abbildung 4.7, Abbildung 4.11 und Abbildung 5.9a), kam es unter dem Einfluss von Feuchtigkeit zu ungleichmäßig schwankenden Reibkraftverläufen (Abbildung 4.6, Abbildung 4.10 und Abbildung 5.9b) und erhöhter Streuung der Ergebnisse. Die auf den jeweiligen Platten unter dem Einfluss feuchter oder trockener Luft erzeugten Verschleißtiefen unterschieden sich hingegen kaum und bewegten sich zwischen 200 und 800 nm (Abbildung 5.9c und d).

Für selbstgepaartes Si_3N_4 hingegen hatte die Feuchtigkeit unter identischen Versuchsbedingungen nur geringfügigen Einfluss auf die entstehende Reibung (Abbildung 4.12, Abbildung 4.13 und Abbildung 5.10a und b). Allerdings machen die quer zur Gleitrichtung über die Reibspuren gemessenen Profile in Abbildung 5.10c und d ebenso wie die AFM-Messungen (Abbildung 4.31) deutlich, dass für diese Keramik ein starker Einfluss auf die sich entwickelnde Oberflächentopographie existiert.

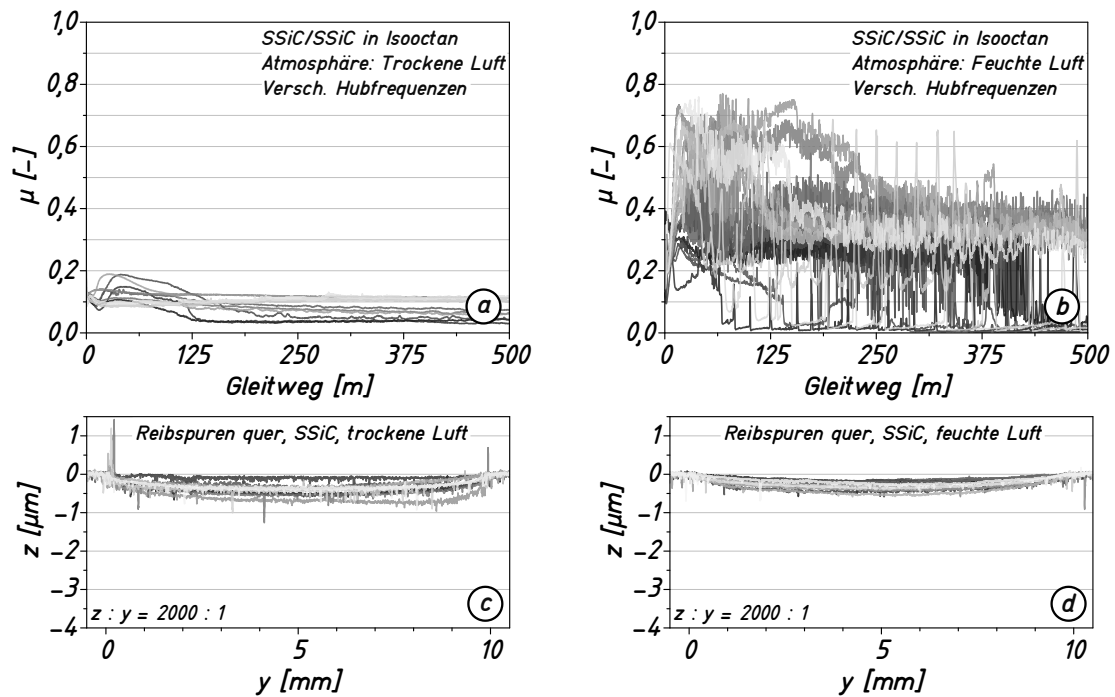


Abbildung 5.9: Reibzahlverläufe der ersten 500 m Gleitweg für SSiC in (a) trockener Luft und (b) feuchter Luft sowie (c und d) quer zur Gleitrichtung gemessene Profile dazugehöriger Platten.

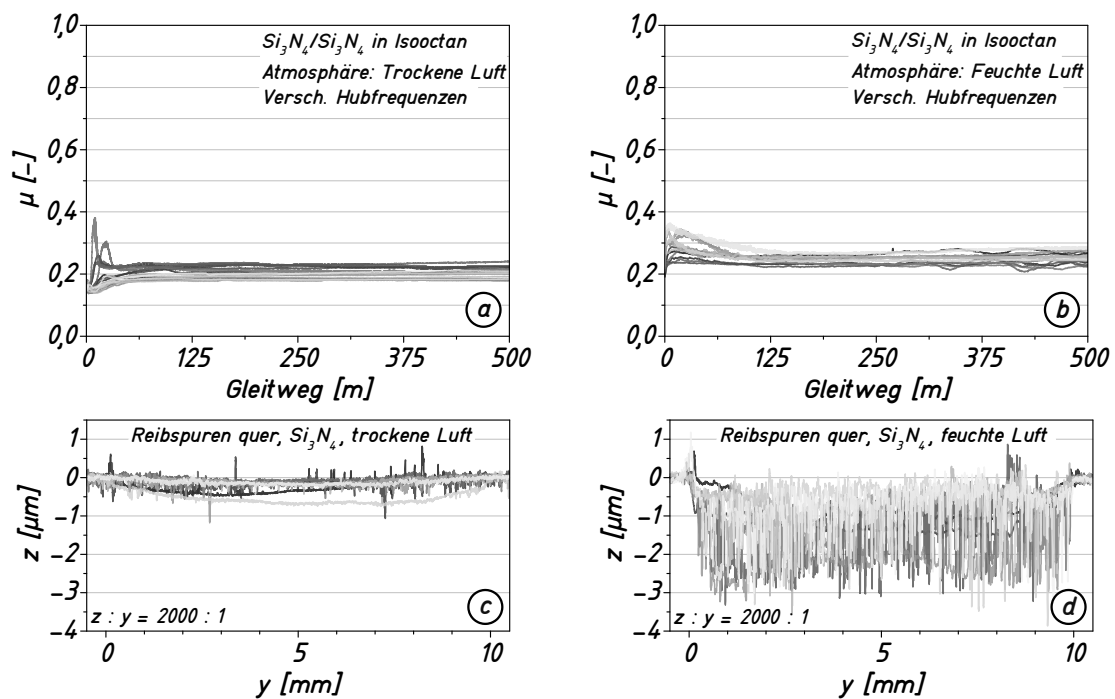


Abbildung 5.10: Wie Abbildung 5.9, aber für Si_3N_4 .

Die plausibelsten Erklärungsansätze für die beobachteten Effekte lassen sich unter Einbeziehung verschiedener oberflächenchemischer Prozesse finden [95,96]. Die Oberflächen beider Keramiken passivieren, wenn sie sich in einer sauerstoffhaltigen Umgebung befinden [18]. Die nativ entstehende amorphe, thermodynamisch stabile Oxidschicht besitzt in der Regel eine Dicke von 1 – 2,5 nm [97]; für feine Pulverpartikel wurde von Dicken bis zu 5 nm berichtet [98]. Es ist davon auszugehen, dass auch die neu entstehenden Oberflächen von Verschleißpartikeln und Proben trotz des Isooctantauchbads unter tribologischer Belastung in feuchter oder trockener Luft rasch oxidieren und letztendlich eine zu amorphem Siliciumdioxid vergleichbare Oberflächenchemie aufweisen. Vigil und Israelachvili beschreiben in ihren Veröffentlichungen eine Reihe von Wechselwirkungen zwischen Siliciumdioxid-Oberflächen und den großen Einfluss, den Wassermoleküle auf die ablaufenden Prozesse haben können [99,100]. Ihre Messungen mit dem sogenannten Surface-Force-Apparatus (SFA) zeigen, dass sich der einstellende Gleichgewichtsabstand zwischen zwei amorphen Siliciumdioxid-Oberflächen mit zunehmender Feuchtigkeit der Umgebung erhöht. Zudem steigt die Adhäsionsenergie, bzw. die Energie, welche benötigt wird, die zwei Oberflächen wieder zu trennen, mit zunehmendem Halten des Kontaktes an — bis über einen theoretischen Maximalwert hinaus, welcher durch eine reine Kapillarwirkung durch Wasser erzeugt werden könnte. Auch in ihren Reibexperimenten beobachteten sie eine Zunahme der Reibkraftüberhöhung beim Übergang von der Haft- in die Gleitreibung je länger die Oberflächen vor Einsetzen der Bewegung im Kontakt waren. Aus ihren Beobachtungen schlussfolgern sie, dass diesen Effekten eine molekulare Umstrukturierung der Oberfläche zugrunde liegen muss: Unter dem Einfluss von Feuchtigkeit bildet sich ihnen zufolge eine 10 bis 20 Å dicke Schicht aus Kieselsäuregel (englisch: *silica gel*) durch Hydroxilierung des Siliciumdioxids aus, was bei anhaltendem Kontakt der Oberflächen in zunehmenden Maße zur chemischen Versinterung selbiger führt. In Anlehnung an die von ihnen postulierten Mechanismen soll im Folgenden auf eine mögliche Abfolge von Prozessen für einen mit Relativbewegung beaufschlagten Kontakt zweier **Siliciumcarbid**-Oberflächen eingegangen werden (Abbildung 5.11).

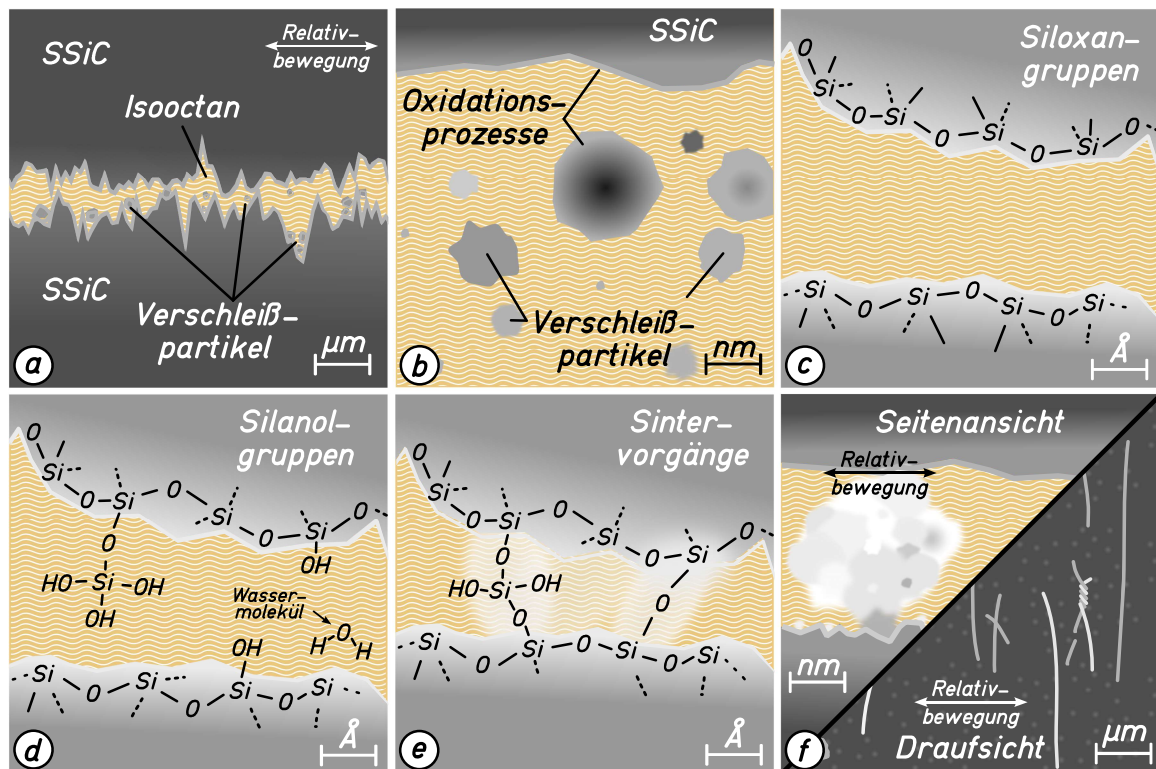


Abbildung 5.11: Ablaufende Prozesse für selbstgepaartes SSiC in Isooctan: (a) hohe Spannungskonzentrationen an Asperitäten führen zu Mikrobrüchen, (b) neu entstehende Grenzflächen durchlaufen rasche Oxidationsprozesse um die freie Energie zu minimieren, (c) in Abwesenheit von Wasser bilden sich vorwiegend Siloxangruppen auf den Grenzflächen aus, (d) bereits Spuren von Wasser führen zur Ausbildung von Silanolgruppen, (e) die anhaltende tribologische Belastung führt zur Ausbildung von Sinterhalsen zwischen den hydroxilierten Grenzflächen, (f) Verschleißpartikel agglomerieren, werden zwischen den Probenoberflächen gewalzt und durch die Relativbewegung zu faden- oder röllchenförmigen Objekten umgeformt. [78,99]

Eine Schlüsselrolle bei der Inangangsetzung der tribochemischen Prozesse spielt sicherlich das kontinuierliche Einbringen mechanischer Energie, wodurch infolge gestreckter Atomabstände Elektronenaustauschprozesse erleichtert werden [13,21]. Hinzu kommt die fortlaufende Entstehung frischer, reaktionsfreudiger Oberflächen (englisch: *dangling bonds*). Das Fehlen plastischer Verformung als Energiedissipationsmechanismus während der tribologischen Beanspruchung führt zum Abtragen der initial vorhandenen Asperitäten auf den SSiC-Proben, vornehmlich durch Mikrorissbildung [6]. Zudem werden viele der entstehenden Verschleißpartikel durch die tribologisch induzierten Kräfte sukzessiv zerkleinert, was zu einer zusätzlichen Erhöhung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses führt (Abbildung 5.11a).

Der kovalente Charakter der Silicium-Kohlenstoff-Verbindung hat hierbei zur Folge, dass sowohl die neu entstandenen Oberflächen der SSiC-Proben, als auch die Oberflächen der Verschleißpartikel übersät sind mit Atomen, die freie Valenzen aufweisen [18]. In einer rasch ablaufenden Reaktion, adsorbieren die Oberflächen Sauerstoff aus der Umgebung, um die Oberflächenenergie zu senken (Abbildung 5.11b).

Während dieser Passivierung bildet sich eine Oberfläche aus vorwiegend Siloxan-Gruppen aus (Abbildung 5.11c). Die Reaktivität dieser Gruppen allein ist prinzipiell als niedrig einzustufen [99,100], so dass kaum weitere chemische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Verschleißpartikeln und den Probenoberflächen in einer **trockenen Atmosphäre** zu erwarten sind. Die spröden, amorphen Siliciumdioxid-Schichten weisen eine geringere Festigkeit auf als das SSiC, so werden die Reaktionsschichten aufgrund der tribologischen Belastung immer wieder abgetragen und prompt neu ausgebildet. Durch die hohe Konformität der Kontaktflächen ist die effektive Flächenpressung jedoch niedrig, so dass absolut gesehen nur geringe Mengen umgesetzt werden. Dennoch erklärt es die nach den Experimenten in trockener Atmosphäre beobachteten Aufhäufungen von feinen, pulverartigen Verschleißpartikeln an den Totpunkten der Pelletbewegung (Abbildung 4.35b) sowie die Ausbildung feiner Riefen auf den Probenoberflächen (Abbildung 4.32c) [36], welche sich auch in den Rauheitswerten quer zur Gleitrichtung widerspiegeln (Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28). Die XPS-Tiefenprofile (vgl. Abbildung 4.41c) zeigen aus diesen Gründen nur in den obersten Nanometern einen erhöhten Sauerstoffanteil, was der nativen Oxidschicht entspricht.

In den Experimenten in **feuchter Atmosphäre** eröffnen sich hingegen weitere chemische Reaktionspfade. Obwohl offensichtlich nur Spuren von Wasser aus der Umgebungsatmosphäre im Isooctanbad gelöst sein können (vgl. Tabelle 5.1), ist der Einfluss auf die zwischen den Grenzflächen ablaufenden Prozesse enorm. Durch Wechselwirkungen mit Wassermolekülen, kann ein Teil der Siloxan-Gruppen zu Silanol-Gruppen hydroxiliert werden (Abbildung 5.11d), einem Grundbaustein der zur Polymerisation neigenden Kieselsäure. Dieser Vorgang bewirkt eine Reduktion der oberflächennahen Festigkeit und des E-Moduls [101] und hat zudem den Effekt, dass die so terminierten Oberflächen unter Druckeinwirkung versintern können [99,100,102]. Als Folge kommt es im Reibkontakt zu zusätzlichen, adhäsiven Wechselwirkungen

[13,36,103], sowohl zwischen einzelnen oxidierten Verschleißpartikeln, als auch zwischen Partikeln und den Oberflächen der aufeinander gleitenden Körper (Abbildung 5.11e).

Schlussendlich bewirken bereits **Spuren** von Wasser, dass unter anderem Verschleißpartikel nicht mehr als lose, feine Partikel vorliegen, sondern agglomerieren können (Abbildung 5.11f). Durch schneeballartiges Wachstum erreichen diese plastisch verformbaren Agglomerate schließlich eine Größe, die dazu führt, dass durch die Relativbewegung der gleitenden Oberflächen homogen erscheinende Röllchen oder Fäden (Abbildung 4.35a) gebildet werden.

Ein durch die Silanol-Gruppen bedingtes „Verkleben“ erklärt das wiederholte Auftreten von Reibzahlschälspitzen und die im Allgemeinen unruhigen Reibkräfte in Experimenten mit feuchter Atmosphäre (Abbildung 4.6). Die sehr glatt werdenden, konformen Kontaktflächen der SSiC-Proben sind prädestiniert für adhäsive Wechselwirkungen. Zudem stellt das Walken der vergleichsweise weichen Reaktionsprodukte mit verringerter Festigkeit möglicherweise einen zusätzlichen Mechanismus der viskosen bzw. kohäsiven Energiedissipation dar, wodurch sich erklären ließe, dass der deutlich höhere Energieumsatz bei Versuchen in feuchter Luft nicht zu erhöhten Verschleißmengen im Vergleich zu den Versuchen in trockener Luft geführt hat (vgl. Abbildung 5.1, Frequenzen 2,5 – 10 Hz).

Die REM-Aufnahmen aus Nachuntersuchungen von SSiC-Oberflächen, welche unter dem Einfluss von feuchter Luft tribologisch belastet wurden, zeigen zwei charakteristische, zu den bisher aufgestellten Theorien passende Bilder: Befand sich das System zum Ende des Versuches in einer Reibungshochlage, wurden regelmäßig Verschleißpartikel in Röllchen- oder Fadenform auf der Oberfläche liegend beobachtet (Abbildung 4.35a). Das weist darauf hin, dass es zumindest teilweise Festkörperkontakte der Kontaktflächen in den Momenten vor dem Ende des Experiments gab, dadurch neue Verschleißpartikel gebildet und geformt wurden, welche durch Verschlingen und Versintern wiederum größere Agglomerate bilden. War die final gemessene Reibung hingegen niedrig — befand sich das System also im Zustand flüssiger Supraschmierfähigkeit — konnten keine auf der Reibspur liegenden, individuellen Verschleißpartikel nachgewiesen werden (Abbildung 4.34). Die zeitweise in den Experimenten mit selbstgepaartem SSiC in feuchter Luft beobachteten sprunghaften Wechsel zwischen Reibungshoch- und Tieflage und die zum Teil starke Streuung von

Ergebnissen aus nominell identischen Experimenten (vgl. Abbildung 4.6 und Abbildung 4.10) scheinen demnach durch ein sich in jedem Experiment individuell dynamisch einstellendes, sensibles Gleichgewicht zustande zu kommen. Dabei kann einerseits das Zerkleinern und die Umverteilung von Verschleißpartikeln im Sinne eines Verschmierens (vgl. Abbildung 4.32) oder Auffüllens von Poren (Abbildung 4.36) zu niedriger Reibung führen, sofern die Wirkflächen ausreichend gut aneinander angepasst sind und sich ein die Oberflächen trennender Flüssigkeitsfilm ausbilden kann. Andererseits aber können die komplexen chemischen Wechselwirkungen der Verschleißpartikel und Probenoberflächen zu versinterten Festkörperkontakten mit vergleichsweise hoher Scherfestigkeit und plastischer Umformung von Partikelagglomeraten führen, was sich letztendlich in schlagartig hoher Reibung messen lässt.

Auf entsprechenden, in feuchter Atmosphäre getesteten SSiC-Proben ließen sich deshalb auch häufig auf einem, teilweise auch auf beiden Reibpartnern im Lichtmikroskop schlierenartige, im Vergleich zum direkten Umfeld hellere Bereiche auf der Kontaktfläche beobachten (vgl. Abbildung 4.32b und Abbildung 4.42). Während diese Bereiche in REM-Analysen nicht sichtbar gemacht werden konnten, zeigt das XPS-Tiefenprofil einer entsprechenden Stelle (Abbildung 4.41b), dass bis zu einer Sputtertiefe von 150 nm tatsächlich erhöhte Sauerstoffkonzentrationen gemessen werden können. An der Oberfläche zeigt das XPS-Spektrum zwar nur einen einzelnen Peak für Sauerstoff (Abbildung 5.12a), betrachtet man jedoch die Bindungsenergieverteilung beispielsweise in einer Sputtertiefe von 150 nm, lassen sich noch klare Spuren der Si-OH Gruppen finden (Abbildung 5.12b).

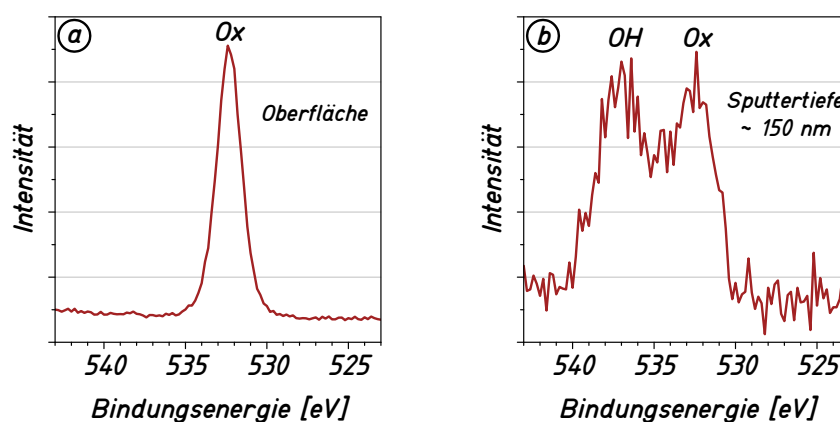


Abbildung 5.12: Sauerstoffpeaks eines hell erscheinenden Bereichs auf einer SSiC-Oberfläche in unterschiedlichen Sputtertiefen — (a) an der Oberfläche, (b) nach dem Abtragen von 150 nm [78].

Betrachtet man die Ergebnisse aus SSiC-Einzelfrequenzversuchen ($f = 20$ Hz) in **Stickstoffatmosphäre**, so wurden im direkten Vergleich mit den anderen Atmosphären die niedrigsten Reibkoeffizienten (Abbildung 5.13) und zudem die geringsten Verschleißbeträge gemessen (Abbildung 4.22). Auch in dieser nominell sauerstoff- und wasserfreien Atmosphäre, werden die frisch entstehenden Grenzflächen eine Verringerung der freien Energie anstreben. Das Fehlen geeigneter Spezies zur Adsorption könnte dabei möglicherweise zu einer intrinsischen Oberflächenrekonstruktion führen, ein Mechanismus der insbesondere für Halbleitermaterialien beobachtet werden kann [16]. Dabei rekombinieren benachbarte Atome welche nicht abgesättigte Bindungen aufweisen, so dass unter Umständen letztendlich *in-situ* eine mehr oder weniger amorphe Oberflächenkonfiguration entsteht, die unter den Versuchsbedingungen günstigere tribologische Eigenschaften besitzt — im Sinne von niedriger Reibung und hoher Verschleißbeständigkeit — als es Siloxan- oder Silanol-terminiertes Siliciumdioxid aufweist.

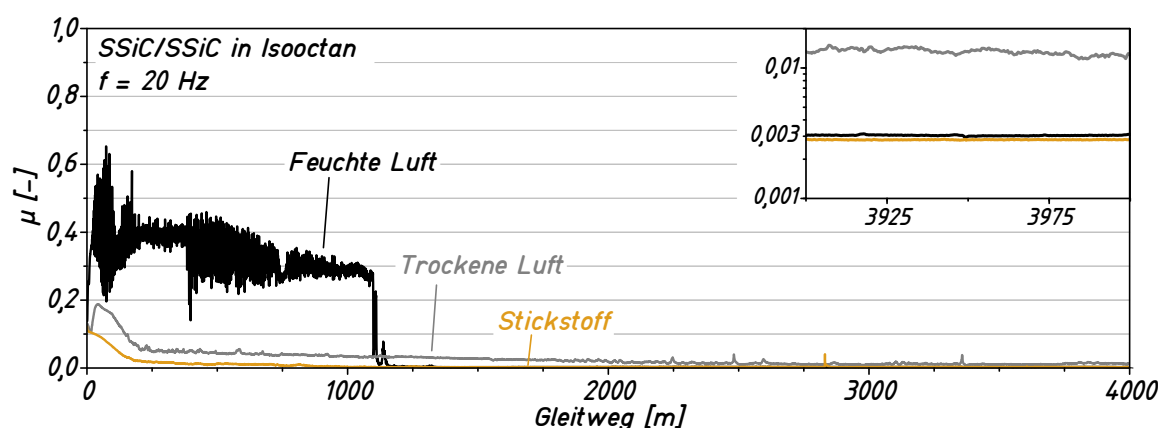


Abbildung 5.13: Gemessene Reibkoeffizientenverläufe für SSiC unter dem Einfluss unterschiedlicher Umgebungsatmosphären. In der rechten oberen Ecke sind die Reibdaten der letzten 100 m Gleitweg in logarithmischer Darstellung eingefügt [78].

Aber auch eine katalytische Zersetzung oder Polymerisierung des Isooctans durch die nicht abgesättigten Bindungen ist denkbar, was unter Umständen zu dünnen, kohlenstoffreichen Lagen auf den tragenden Anteilen der Kontaktflächen und damit zu niedrigen Reibwerten führen könnte [39,104,105]. Im Laufe eines Versuchs ($f = 20$ Hz) in Stickstoffatmosphäre mit einer verhältnismäßig unebenen SSiC-Platte — wie sie exemplarisch in Abbildung 5.8 dargestellt ist — wurde der Zustand der Supraschmierfähigkeit nicht erreicht und es wurden bei einem quasistationären Reibkoeffizienten von $\mu \approx 0,12$ verstärkt Verschleißpartikel produziert. Diese wiesen eine

bräunliche Färbung auf (Abbildung 5.14) und bei der Analyse mittels EDX und XPS konnte in der Tat ein hoher Kohlenstoffanteil nachgewiesen werden (Abbildung 5.15). Da gleichzeitig kein elementares Silicium gefunden wurde, liegt die Vermutung nahe, dass tatsächlich eine Wechselwirkung der neu entstehenden Oberflächen mit dem Isooctan in den Versuchen stattfindet.

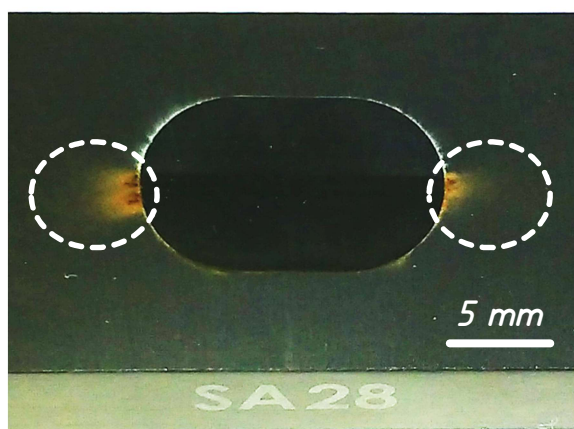


Abbildung 5.14: Fotografie der Ansammlungen bräunlichen Abriebs auf einer SSiC-Platte direkt nach Versuch in Stickstoffatmosphäre.

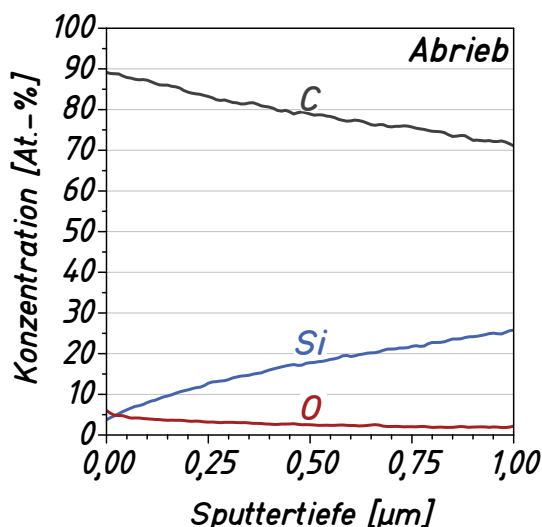


Abbildung 5.15: XPS-Analyse des in Abbildung 5.14 gezeigten Abriebs.

Auf SSiC-Proben aus Versuchen, in denen die Reibung von Beginn an gering ausfiel und schließlich zeitnah ein Übergang in den Zustand der flüssigen Supraschmierfähigkeit stattfand, konnte hingegen kein signifikant erhöhter Kohlenstoffanteil gemessen werden (Abbildung 4.41d). Unter Umständen wurden, bedingt durch die geringe absolute Größe der eingebrachten Energie, nur so geringfügige Stoffmengen chemisch umgesetzt, dass die Konzentration an der Oberfläche unter der Sensitivität der Analysemethoden lag. Überraschender Weise wurden auf diesen Proben im Vergleich zu den unbelasteten Referenzproben (Abbildung 4.5b) sogar erhöhte Sauerstoffkonzentrationen bis zu Sputtertiefen von 100 nm gemessen, trotz der Stickstoffatmosphäre. Eine mögliche Erklärung dafür könnte eine *ex-situ* erfolgende Oxidation sein: Unter Umständen sind die „notdürftig abgesättigten“ Oberflächen der Proben und in Poren angesammelten, feinen Verschleißpartikel nach Ende des Experimentes noch so reaktiv, dass sie beim anschließenden Öffnen der Versuchskammer und der damit verbundenen Exposition mit Luftsauerstoff nachträglich oxidieren. In diesem Fall ließen

sich demnach nur bedingt Rückschlüsse von den XPS-Messungen auf die tatsächlichen Verhältnisse im Tribokontakt ziehen.

Wenn die bisher diskutierten Annahmen bezüglich der flüssigen Supraschmierfähigkeit, der Oberflächeneigenschaften von Proben und Verschleißpartikeln korrekt sind, müsste das System bzw. der Zustand flüssiger Supraschmierung in Stickstoffatmosphäre robuster gegenüber einer Störung durch Festkörperkontakt sein, als in feuchter Atmosphäre: Durch das Ausbleiben agglomerierender Verschleißpartikel, sollte das System nach Abklingen eines Störimpulses deutlich schneller in die hydrodynamische Reibungstiefe zurückkehren können. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, bei einer Hubfrequenz von $f = 20$ Hz. Nachdem der Zustand der flüssigen Supraschmierfähigkeit erreicht war, wurde das System durch Aufbringen zusätzlicher Normalkraft gestört, sowohl in feuchter Luft, als auch in Stickstoffatmosphäre. Sobald das Reibkraftsignal eine Reaktion auf die Normalkrafterhöhung zeigte — es mutmaßlich also zwischenzeitlich zu Festkörperkontakt kam — wurde diese wieder auf das ursprüngliche Maß reduziert und die Zeit ausgewertet, bis auch das Reibsignal wieder das ursprüngliche Niveau erreicht hatte.

Die aufgezeichneten Reibzahlverläufe sowie Messschriebe eines im Prüfstand verbauten Abstandssensors, welcher unter anderem direkt mit der aufgetragenen Normalkraft korreliert, sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen die aufgestellte Hypothese: Unter dem Einfluss der Stickstoffatmosphäre folgt der Reibkraftverlauf verzögerungsfrei der Normalkrafterhöhung und dem anschließenden Rückgang der Normalkraft, die Störung des Systems zeigt keinerlei Nachwirkungen auf das Reibverhalten (Abbildung 5.16a). Im Vergleich dazu steigt die Reibung in feuchter Atmosphäre stärker an und das System benötigt nach Rückgang der Normalkraft auf Ausgangsniveau $\sim 10 - 15$ Sekunden ($\cong 200 - 300$ Hübe), um die Folgen des Störimpulses zu überwinden (Abbildung 5.16b). Mutmaßlich führen also versinternde Festkörperkontakte zunächst zu hoher Reibung und die in dieser Zeit neu gebildeten Verschleißpartikel bzw. Agglomerate müssen solange umgeformt, auf den Kontaktflächen umverteilt und verschmiert werden, bis die Oberflächen eine Rückkehr des Systems in den Zustand der flüssigen Supraschmierfähigkeit erlauben, in welchem die Oberflächenchemie letztendlich wiederum nur noch eine untergeordnete Rolle spielt.

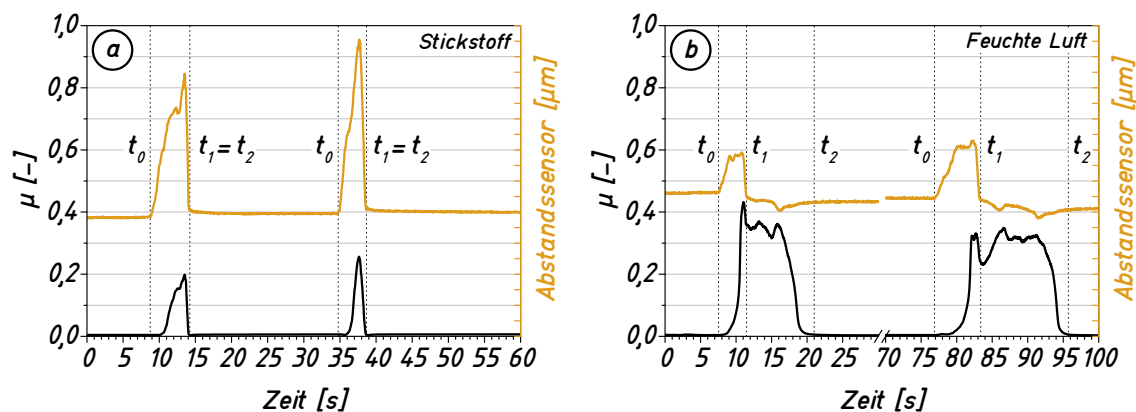


Abbildung 5.16: Vergleich der Systemantwort auf einen Störimpuls in Abhängigkeit der Atmosphäre. t_0 : Der Zustand der Supraschmierfähigkeit wird durch Aufbringen zusätzlicher Normalkraft gestört (Anmerkung: Der Abstandssensor korreliert mit der Normalkraft), t_1 : Die Normalkraft ist auf das ursprüngliche Maß reduziert, t_2 : Der Zeitpunkt, in dem das System in die Supraschmierfähigkeit zurückkehrt.

Im direkten Vergleich zu Siliciumcarbid zeigen die Ergebnisse für **Siliciumnitrid** ein signifikant anderes tribologisches Verhalten. Das erscheint vor dem Hintergrund der sehr ähnlichen Oberflächenchemie überraschend, wurde aber bereits unter anderen von Hsu beobachtet [91]. Es stellt sich die Frage, warum es in keinem der Experimente mit Si_3N_4 , unabhängig von den chemischen Umgebungsbedingungen, zu einem Übergang in die Supraschmierfähigkeit kam. Möglicherweise könnte die Verrundung der Si_3N_4 -Pellets während des Schleifvorgangs eine Rolle spielen (Abbildung 4.1). Dadurch ist die Kontaktfläche kleiner — und damit die tatsächliche Flächenpressung höher — als es in den Experimenten mit SSiC der Fall war. Allerdings zeigen die Traganteilanalysen der AFM-Bilder (Abbildung 4.29), dass selbst SSiC-Proben, die den Zustand verschwindend kleiner Reibung erreicht hatten, teilweise noch deutlich die durch das Schleifen eingestellte Topographie erkennen ließen. Die wenigen tragenden, plateauartigen Bereiche, sollten im Versuch also entsprechend ebenso hohe oder gar noch höhere Flächenpressungen erfahren haben. Als Ursache wahrscheinlicher ist daher die Art und Weise der Oberflächenentwicklung der Si_3N_4 -Proben während der tribologischen Belastung in Isooctan. Die Abbildung 4.37 und Abbildung 4.38 zeigen exemplarische Oberflächen für Si_3N_4 -Proben nach Experimenten in feuchter Luft. Deutlich zu erkennen sind die inselartigen, mit Tribofilm belegten Bereiche, die so nicht für SSiC-Proben beobachtet wurden. Dieser Belag besteht zum Großteil aus oxidierten Verschleißpartikeln, was sowohl in den EDX-Messungen (Abbildung 4.38b), als auch im entsprechenden XPS-Tiefenprofil deutlich wird (Abbildung

4.43b). Während also für SSiC die tragenden Oberflächenteile durch die tribologische Belastung bzw. dem daraus resultierenden Verschleiß immer glatter und die Lastverteilung somit immer homogener wird, führen das Haften und die inselartige Erscheinungsform dieser Beläge auf der Si_3N_4 -Oberfläche im Verlauf des Experiments zur Entwicklung einer immer inhomogener werdenden Lastverteilung mit veränderlichen, lokal hohen Spannungskonzentrationen. Durch den Einfluss der Feuchtigkeit wird zusätzlich der Materialabtrag erleichtert und die Verschleißrate erhöht sich [106]. Das Resultat sind ungleichmäßig abgetragene Oberflächen und in Summe höhere absolute Verschleißbeträge, was sich letztendlich in den entsprechenden Profilschnitten (Abbildung 4.23 und Abbildung 5.10d) und erhöhten Rauheitswerten widerspiegelt, welche über denen der feingeschliffenen Oberflächen vor dem Versuch liegen können (Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28). In Abbildung 5.17 sind zur Verdeutlichung versuchsprogrammunabhängig die Änderungen einiger Rauheitskennwerte für SSiC- und Si_3N_4 -Platten nach Versuchen in feuchter Luft zusammengefasst.

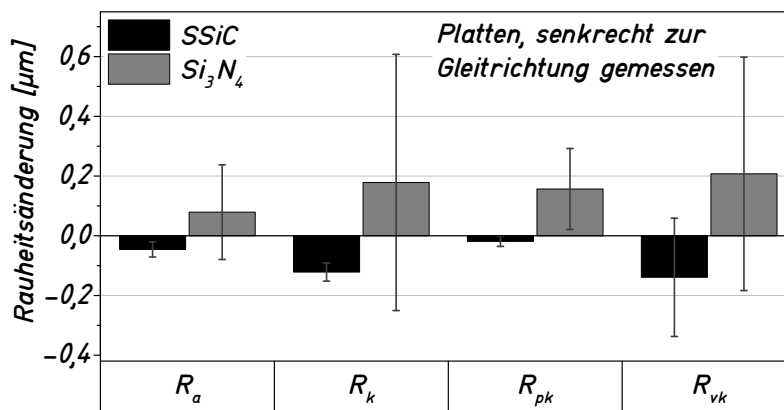


Abbildung 5.17: Mittels Tastschnittgerät ermittelte Änderung der Rauheit in Versuchen in feuchter Luft, gemessen senkrecht zur Gleitrichtung (y).

Dabei scheinen die Voraussetzungen für ein gewisses Maß an Haftung von abgeriebenem Material auf der Si_3N_4 -Oberfläche nicht ausschließlich unter dem Einfluss von Feuchtigkeit gegeben zu sein. Die Aufnahmen von Oberflächen nach Versuchen in trockener Luft oder Stickstoffatmosphäre lassen erahnen, dass auch unter diesen Bedingungen Teile des Abriebs im direkten Kontakt verbleiben und dadurch flach gedrückt werden (Abbildung 4.40b und c) — wenngleich deutlich homogener verteilt als für Versuche in feuchter Atmosphäre (Abbildung 4.39). Die Rauheitswerte der

Si_3N_4 -Proben liegen wohl deshalb auch nach Versuchen unter identischen Bedingungen fast immer über jenen der SSiC-Pendants (vgl. Abbildung 4.25 – Abbildung 4.28).

Der subjektive Eindruck der bei der Betrachtung von Abbildung 4.40b und c entsteht, nämlich dass das Phänomen haftenden Abriebs in Versuchen mit Stickstoffatmosphäre stärker ausgeprägt ist, als unter dem Einfluss trockener Luft, wird durch die Ergebnisse der XPS-Messungen bestätigt. Im direkten Vergleich der entsprechenden Tiefenprofile in Abbildung 4.43d zeigen die Verläufe der Proben aus Versuchen in Stickstoff bis zu einer Sputtertiefe von 200 nm eine wesentlich ausgeprägtere chemische Veränderung im Vergleich zu den Referenzmessungen in Abbildung 4.5b, als die Verläufe für Proben aus Versuchen in trockener Luft. Ebenso wie es für SSiC-Proben der Fall war, wurden auch für Si_3N_4 -Oberflächen trotz der Stickstoffatmosphäre höhere Sauerstoffwerte gemessen, als nach Versuchen in trockener Luft. Als Erklärung ist analog zum SSiC eine *ex-situ* erfolgende Oxidation nach den Experimenten denkbar.

Warum aber haftet das verschlissene Material auf Si_3N_4 derart stark, dass es im Reibkontakt verbleibt und es sogar zur Entstehung eines inselartigen Belages kommen kann — auf SSiC hingegen nicht?

Denkbare Ursachen sind vielfältig, so entstehen aus Silicium, Stickstoff und Sauerstoff beispielsweise unter bestimmten Voraussetzungen die sogenannten Siliciumoxinitride. Vor allem die Haftung von SiO_2 -Partikeln könnte durch die Ausbildung eines Übergangsbereiches aus einer solchen Mischphase auf den Si_3N_4 -Oberflächen begründet sein, im Sinne einer Chemisorption.

Aber auch triboelektrische Effekte könnten einen Einfluss haben [95]. Durch Reibung zweier Materialien kann es zum Übergang von Elektronen von einem Material auf das andere kommen und damit zur elektrischen Aufladung. Bei Verwendung artgleicher Werkstoffe — also wie im betrachteten Falle einer Selbstpaarung — sollte dieser Effekt prinzipiell nicht stark ausgeprägt auftreten, da beide Oberflächen dieselbe Elektronenaffinität aufweisen. Da es durch die tribochemischen Reaktionen aber zweifellos zur Oxidation kommt, ist davon auszugehen, dass es lokal immer auch zu artungleichen Si_3N_4 - SiO_x -Kontakten kommt, welche mit einem Elektronenübergang verbunden sein können. Da Si_3N_4 ein Isolator ist, also bei Standardbedingungen ebenso wie das Umgebungsmedium Isooctan keine elektrische Leitfähigkeit besitzt, sollte sich im Verlauf des Experiments eine für die Bedingungen charakteristische,

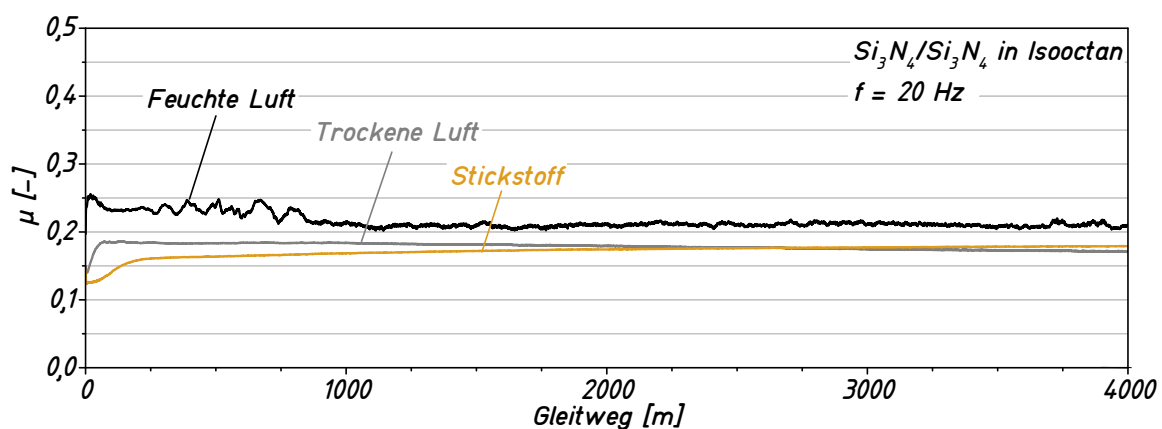
stabile Oberflächenaufladung einstellen. Letztendlich könnten also dadurch bedingte elektrostatische Wechselwirkungen für die Haftung der Verschleißpartikel auf der Oberfläche verantwortlich sein [107]. SSiC hingegen ist ein Halbleiter, wodurch die elektrische Leitfähigkeit womöglich bereits groß genug ist, um ein Abfließen der Ladungen zu ermöglichen und eine derartige Aufladung zu verhindern. Während der Oberflächencharakterisierung mittels AFM wurden dazu passende Beobachtungen gemacht. Das Annähern der Tastspitze aus Silicium an die Oberflächen der SSiC Proben war problemlos möglich und erfolgte vollkommen gleichmäßig. Unter identischen Bedingungen gestaltete sich dieser Schritt bei Si_3N_4 -Proben deutlich schwieriger: Sobald der Cantilever einen gewissen Abstand zur Oberfläche unterschritt, wirkten zwischen Siliciumspitze und Si_3N_4 -Oberfläche derart starke attraktive Kräfte, dass es zum snap-in kam und das Gerät eine Überlast signalisierte.

Ein weiterer Erklärungsansatz für das Haften der Verschleißpartikel findet sich in der Betrachtung der ζ -Potenziale von SSiC, Si_3N_4 und SiO_2 . Die ζ -Potenzialkurve eines Materials, aufgetragen über pH-Werte flüssiger Umgebungsmedien, gibt Aufschluss darüber, welche spezifische Oberflächenladung ein Werkstoff unter Einfluss einer entsprechenden Umgebung ausbildet. Isooctan ist ein reines Alkan, eine pH-Wert Bestimmung ist per Definition deshalb grundsätzlich nicht möglich. Allerdings gibt es Forschungsberichte, die darauf hindeuten, dass das ζ -Potential eines Materials in wässriger Umgebung direkt korreliert mit der sich ausbildenden spezifischen Oberflächenladung in unpolaren Flüssigkeiten [108,109]. In Tabelle 5.2 sind daher zum Vergleich die isoelektrischen Punkte von SiC, Si_3N_4 und SiO_2 aufgeführt, bzw. die pH-Werte jener Umgebungen, in denen die Stoffe eine neutrale Oberflächenladung aufweisen. Unter der Annahme, dass die Verhältnisse in Isooctan am ehesten mit einem pH-neutralen Medium verglichen werden können, müssten sich darin also auf SiO_2 - und SiC-Oberflächen gleichartig negative Ladungen ausbilden, was insgesamt also repulsive Kräfte zwischen Verschleißpartikeln und Probenoberflächen zur Folge hätte. Für Si_3N_4 hingegen sollte sich keine oder gar schwach positive Oberflächenladungen ausbilden — negativ geladene SiO_2 -Partikel würden also attraktive Kräfte erfahren und damit auf der Si_3N_4 -Oberfläche haften [110].

Tabelle 5.2: Isoelektrische Punkte (IEP) relevanter Stoffe nach [111–113].

Werkstoff	Isoelektrischer Punkt (pH-Wert)
SiC	2,5 – 3
Si ₃ N ₄	6 – 9
SiO ₂	1,7 – 3,5

Die gemessenen Reibzahlen für Si₃N₄ in den verschiedenen Atmosphären unterscheiden sich nur leicht voneinander (vgl. Abbildung 5.18), obwohl sich die verschlissenen Kontaktflächen der Proben nach den Versuchen signifikant unterscheiden. In der Literatur finden sich eine Vielzahl von Berichten über den Einfluss verschiedener Atmosphären auf die Reibung und den Verschleiß in ungeschmierten Versuchen mit Si₃N₄, wobei meist ein reibungs- und verschleißreduzierender Effekt der Luftfeuchtigkeit beobachtet wurde [10,22,39,114,115]. Dies wird in der Regel auf die sich ausbildende, als eine Art Festschmierstoff fungierende, Hydroxidschicht zurückgeführt. Dieser Mechanismus konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Unter Umständen ist die maximale Löslichkeit von Wasser in Isooctan zu niedrig, um eine ausreichende Hydratisierung der Reaktionsprodukte sicherzustellen, wodurch sich letztendlich unabhängig von den atmosphärischen Einflüssen Oberflächenkonfigurationen mit ähnlichen Reibeigenschaften durchsetzen. Zudem könnte auch der Sauerstoffgehalt der Gasphase, bestehend aus Yttriumoxid, ein Grund für die geringen Unterschiede sein. Selbst in der nominell sauerstofffreien Stickstoffatmosphäre könnten sich so unter Umständen oxidische Oberflächenschichten ausbilden, was die nahezu identischen quasi-stationären Reibzahlen von Versuchen in trockener Luft und Stickstoff erklären würde (vgl. Abbildung 5.18).

**Abbildung 5.18:** Gemessene Reibkoeffizientenverläufe für Si₃N₄ unter dem Einfluss unterschiedlicher Umgebungsatmosphären.

Abschließend sollen auch die Versuche zum Einfluss einer **grenzflächenaktiven Substanz** (Aerosol OT-SE) auf die tribologischen Vorgänge diskutiert werden. Es genügte bereits ein Tropfen ($\approx 65 \mu\text{l}$) der Substanz auf einen Liter Isooctan — was in etwa einer Konzentration von $0,1 \text{ mmol/l}$ entspricht — um das beobachtete Reibverhalten von SSiC und Si_3N_4 in feuchter Atmosphäre deutlich zu verändern (SSiC: Abbildung 4.9, Si_3N_4 : Abbildung 4.15). Materialunabhängig wurde dabei ein quasi-stationärer Reibkoeffizient von $\mu = 0,16 - 0,17$ am Ende der Versuchslaufzeit gemessen. Auch die Verschleißrate wurde durch die Substanz beeinflusst. Für beide Keramiken wurde ein Minimum an Verschleiß im direkten, atmosphärenübergreifenden Vergleich aller entsprechenden Versuche mit einer Frequenz von $f = 10 \text{ Hz}$ gemessen.

Es stellt sich die Frage, wie diese signifikante Wirkung durch nur einen Tropfen dieser Substanz zustande kommen kann. Die Funktionalität des im AOT enthaltenen Natriumdioctylsulfosuccinat-Moleküls basiert auf der Abspaltung eines Natrium-Ions, wodurch ein längliches Molekül mit negativ geladener, polarer Kopfgruppe und unpolarem Schwanz entsteht, welches unter anderem auch in Isooctan löslich ist (Abbildung 5.19). Beispielsweise können dadurch sogenannte inverse Mizellen ausgebildet werden [116] und eine Emulsion aus einem unpolaren Medium und Wasser erzeugt werden (Abbildung 5.20). Dadurch wird der Einfluss der Wassermoleküle im Isooctan auf die ablaufenden tribochemischen Prozesse gehemmt oder gänzlich unterdrückt. Dann sollten die gemessenen Reibzahlen oder zumindest qualitativ die Reibzahlverläufe näherungsweise mit jenen aus Versuchen mit trockener Luft übereinstimmen, was so nicht der Fall ist (vgl. Abbildung 4.7 für SSiC und Abbildung 4.13 für Si_3N_4). Der Hauptanwendungszweck des AOT deutet auf einen weiteren Mechanismus hin: Andernfalls zur Flockung oder Sedimentation neigende kolloidale Suspensionen, also Stoffgemische aus fein verteilten Festkörpern in einer Flüssigkeit, lassen sich durch die Wirkung der grenzflächenaktiven Moleküle stabilisieren. Angezogen durch die Oberflächenladungen der feinen Partikel, werden die polaren Köpfe der Moleküle von den Festkörperteilchen durch Chemi- oder Physisorption adsorbiert. Unterdessen bewirkt der weit in die Flüssigkeit ragende, unpolare Teil des Moleküls eine sterische Hinderung bei Annäherung weiterer Partikel, so dass ein Zusammenklumpen der Kolloide verhindert wird (Abbildung 5.20).

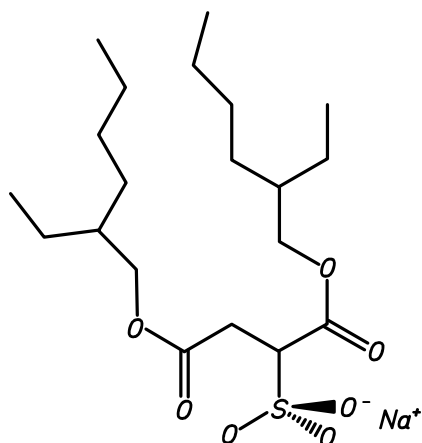


Abbildung 5.19: Molekülstruktur des AOT nach [117].

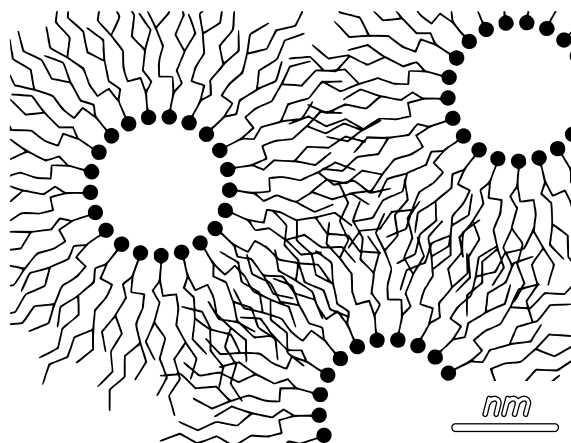


Abbildung 5.20: Prinzip der sterischen Hinderung nach [100].

Da wie bereits beschrieben im Experiment auf den Kontaktflächen der beiden Keramiken sehr reaktive Zustände herrschen und zudem verschiedene Mechanismen eine Aufladung der Oberflächen bewirken können [89], ist davon auszugehen, dass die Natriumdioctylsulfosuccinat-Moleküle eine starke Affinität zu den tribologisch stimulierten Reibflächen aufweisen. Die Absättigung freier Valenzen bzw. die Minimierung der Oberflächenenergie kann daher in Anwesenheit dieser Moleküle nicht nur durch die Adsorption von Sauerstoff- bzw. Wassermolekülen oder durch eine katalytische Wirkung auf das Isooctan geschehen, sondern alternativ durch das Anlagern dieser grenzflächenaktiven Substanz. Daraufhin werden die tribologischen Prozesse bei der Relativbewegung der Körper durch die Wechselwirkungen zwischen den angelagerten Molekülen und dem Isooctan bestimmt — die Reib- bzw. Verschleißeigenschaften der SSiC - und Si_3N_4 -Oberflächen werden unterdrückt oder überschrieben und spielen nur noch eine untergeordnete Rolle. Die dabei auftretende, vergleichsweise hohe Reibung, lässt sich unter Umständen auf eine erhöhte innere Reibung aufgrund der Bildung und Zerstörung von Bindungen innerhalb einer dünnen, sich auf den Oberflächen ausbildenden Gel-Schicht zurückführen. So wurde beispielsweise bei der Additiventwicklung für Motoröle beobachtet, dass das im AOT enthaltene Molekül in Schmierölen unter tribologischer Belastung in der Tat zur Gelbildung neigt [118]. Das entsprechende Kalium-Pendant des Moleküls zeigt diese Neigung hingegen nicht — und findet bis heute Einsatz in einem Bleiersatzmittel für Oldtimermotoren, um den Verschleiß der Komponenten zu reduzieren [119]. Die Aufnahmen der entsprechenden Probenoberflächen (SSiC : Abbildung 4.32e, Si_3N_4 : Abbil-

dung 4.39c), insbesondere aber die gemessenen XPS-Tiefenprofile der Proben unterstützen diese Theorie: Im Vergleich zu Referenzflächen neben den Verschleißspuren (Abbildung 4.41f und Abbildung 4.43f), wurden in den Spuren deutlich höhere Natrium-, Schwefel-, Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration bis zu Sputtertiefen von 50 – 200 nm gemessen (Abbildung 4.41e und Abbildung 4.43e).

Übertragbarkeit der Ergebnisse und abschließende Gedanken

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente, gemachten Beobachtungen und angestellten Überlegungen legen nahe, dass der Zustand der flüssigen Supraschmierfähigkeit für selbstgepaartes SSiC in den hier beobachteten Fällen auf hydrodynamische Effekte zurückzuführen ist. Die Supraschmierfähigkeit konnte über die üblicherweise nano- und mikroskaligen Systeme hinaus, auch in makroskopischen Modellversuchen reproduzierbar erreicht werden. Daraus folgt unweigerlich die Frage nach den notwendigen Grundvoraussetzungen und Bedingungen, welche erfüllt werden müssen, um den Zustand auch in anderen Tribosystemen und Materialpaarungen zu erreichen — was letzten Endes auch die Übertragung der Ergebnisse in technisch relevante Systeme erlauben könnte.

Die spannendsten Fragen ergeben sich dabei sicherlich aus materialwissenschaftlicher Sicht. Grundsätzlich führt die geringe Duktilität des SSiC, in Kombination mit der hohen Ausgangskonformität und der damit von Versuchsbeginn an gleichmäßigen Lastverteilung über die Probenoberflächen dazu, dass die tribologische Belastung hauptsächlich sehr lokalisiert in den Kontaktpunkten der Asperitäten hohe Pressungen verursacht. Durch die limitierten Möglichkeiten der mikrostrukturellen Änderungen **im** Material, werden dabei nur **äußerst oberflächennahe** Prozesse ablaufen können. Diese tribologisch induzierten Veränderungen der Oberfläche müssen letztlich — trotz der Sprödigkeit des SSiC — nicht nur lokal, sondern über den gesamten Kontakt gesehen zu einer Homogenisierung der Lastverteilung führen, um den Übergang in die flüssige Supraschmierfähigkeit zu ermöglichen. Doch welche Mechanismen spielen hierbei die dominierende Rolle? Was führt — auf elementarster Ebene — dazu, dass die Kontaktflächen derart gleichmäßig verschleifen und glatt werden, während bspw. für metallische Tribosysteme oder auch das selbstgepaarte Si_3N_4 andere Tendenzen der Kontaktevolution beobachtet werden?

Möglicherweise ist der Schlüssel zur flüssigen Supraschmierfähigkeit die Kombination aus kovalent gebundenem (im Normalfall nicht zur Adhäsion neigendem) Material und einer gewissen (durch Chemi- oder Physisorption induzierten) Plastizität, streng lokalisiert an der Oberfläche, wie sie beispielsweise der Rehbinder-Effekt beschreibt [10]. So ergäbe sich unter Belastung *in-situ* im Prinzip das Gegenteil einer Randschichthärtung: Die in Kontakt stehenden Proben können sich durch ein, auf die äußerste Oberfläche beschränktes, plastisches Fließen ideal aneinander anpassen, ohne dass die hohe Grundkonformität der Reibpaarung — welche für die Hydrodynamik notwendig ist — verloren geht. Unter Umständen ähneln die im Kontakt ablaufenden Prozesse aber auch am ehesten solchen, wie sie in Modelvorstellungen zum chemisch-mechanischen Planarisieren (englisch: *chemical-mechanical planarization*, CMP) in der Halbleiterelektronikherstellung beschrieben werden: Wechselwirkende Mechanismen physikalischer und chemischer Natur resultieren in einer immer wieder ablaufenden Folge von Oberflächenmodifikationen, Schichtbildungsprozessen und abrasivem Abtragen [96]. Oder aber eine sehr oberflächennahe Amorphisierung der Kontaktflächen und ein damit einhergehendes verändertes mechanisches Materialverhalten der Oberfläche führen bei anhaltender tribologischer Belastung zu einer homogenen Lastverteilung durch gleichmäßigen, Atom-für-Atom-artigen Materialabtrag über den kompletten Reibkontakt hinweg [120].

Doch unabhängig davon welche Elementarmechanismen letztlich bei der Evolution der Oberflächenmorphologie die tragenden Rollen spielen, sie sollten gewisse Spuren in der Struktur des Materials hinterlassen, wenngleich auch nur sehr begrenzt auf die oberflächennahen Bereiche unter den verschlissenen Kontaktflächen. Unter Umständen könnte hier in Zukunft der Einsatz von hochauflösender (Transmissions-) Elektronenmikroskopie und tomographischen Atomsonden, in Kombination mit chemischer Oberflächenanalytik und Computersimulationen — welche chemische Reaktionen und Kontaktsimulation auf molekularer Ebene vereinen — Licht ins Dunkel der im verborgenen ablaufenden Prozesse bringen.

Letzten Endes ist diese Arbeit, mit all den angestellten Experimenten, ein einzelner Schritt in Richtung Beantwortung dieser fundamentalen Fragen. Die entsprechenden Elementarmechanismen eindeutig zu identifizieren, welche sich zudem je nach chemischen Umgebungseinflüssen unterscheiden werden, stellt somit eine spannende Herausforderung für zukünftige materialwissenschaftliche Forschungsarbeiten dar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die tribologischen Eigenschaften von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid — jeweils in Selbstpaarung — unter reversierender Gleitbeanspruchung in Isooctan mit variierenden Hubfrequenzen und Umgebungseinflüssen charakterisiert.

Dabei konnte gezeigt werden, dass für SSiC der Zustand der flüssigen Supraschmierfähigkeit mit Reibwerten von $\mu < 0,003$ eintritt. Erklärungsansätze in der Literatur für diesen Zustand in wässrigen Medien stützen sich häufig auf elektrochemische, Ionen-basierte Oberflächeneffekte, welche im vorliegenden Fall aufgrund der Eigenschaften des Isooctans nicht plausibel sind. Die wahrscheinlichste Ursache für die verschwindend geringe Reibung ist daher ein oberflächentrennender Flüssigkeitsfilm. Allem voran wurde dazu passend als Grundvoraussetzung für den Übergang in die Reibungstiefelage eine hohe Konformität der Kontaktflächen von Grund- und Gegenkörper festgestellt. Des Weiteren weisen die SSiC-Oberflächen nach der tribologischen Belastung in der Regel lokal sehr niedrige Rauheitswerte auf, wodurch selbst geringe Schmierfilmdicken ausreichen können, um die Kontaktflächen voneinander zu trennen. Analytische Berechnungen legen nahe, dass ein entstehender Flüssigkeitsfilm zwischen den Reibpartnern an den Totpunkten der reversierenden Gleitbewegung aufgrund von Viskositäts- und Trägheitseffekten nicht unweigerlich zusammenbrechen muss und damit ein Operieren im hydrodynamischen Reibungsregime trotz der reversierenden Bewegung möglich ist. Durch das Einbringen von mikrokanalartigen Strukturen auf der Pelletoberfläche konnte das Zustandekommen der flüssigen Supraschmierfähigkeit hingegen unterdrückt werden. Die plausibelste Erklärung hierfür ist, dass die Verdrängung des Isooctans an den Totpunkten der Pelletbewegung durch die Textur erleichtert wird.

Ungeachtet der Tatsache, dass die Wirkflächen der Proben zu jeder Zeit der Experimente vollständig von Isooctan bedeckt waren, konnten signifikante Effekte atmosphärischer Einflüsse aus der Umgebung des Tauchbades in Form von veränderten Reib- oder Verschleißwerten für SSiC und Si_3N_4 nachgewiesen werden. Für SSiC führte eine Atmosphäre aus feuchter Luft in weiten Bereichen zu unruhigen und stark schwankenden Reibzahlverläufen, welche vermutlich in adhäsiven Wechselwirkungen sich ausbildender chemischen Spezies auf den Oberflächen begründet sind. Ver-

schleißpartikel traten in Form von röllchen- oder fadenartigen Objekten in Erscheinung. In trockener Luft wurden tendenziell gleichmäßigere Reibzahlverläufe mit niedrigeren Absolutwerten gemessen und Verschleiß konnte in Form von pulverartigen, losen Ansammlungen außerhalb der Verschleißspuren beobachtet werden. Für Si_3N_4 konnte ein Einfluss der Umgebung hauptsächlich auf die Entwicklung der Oberflächentopographie und den Materialverlust durch die tribologische Belastung nachgewiesen werden, wobei Feuchtigkeit zur Entstehung inselartiger, sauerstoffreicher Bereiche auf den Kontaktflächen führte. Einen Erklärungsansatz hierfür stellen Wechselwirkungen zwischen Oberflächenladungen entstehender Abriebpartikel und der Si_3N_4 -Oberfläche dar. Der Reibkoeffizient für selbstgepaartes Si_3N_4 zeigte in den Experimenten eine vergleichsweise geringe Abhängigkeit von Umgebungseinflüssen, was unter Umständen teilweise durch die sauerstoffhaltige Glasphase im Material begründet werden kann. Eine Lasertexturierung der Wirkflächen hatte für Si_3N_4 keine nennenswerten Effekte.

In nominell sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre zeigten beide Keramiken im Vergleich die niedrigsten Reib- und Verschleißwerte. Mutmaßlich kommt es zu einer alternativen Absättigung reaktiver Oberflächenzustände durch katalytische Zersetzungs- oder Polymerisierungsprozesse im Zusammenspiel mit Isooctan und unter Umständen zu einem gewissen Maß an Amorphisierung der Werkstoffoberfläche in den tribologisch aktivierten Reibspuren.

Durch den Einsatz minimaler Mengen einer grenzflächenaktiven Substanz (AOT) konnte zusätzlich gezeigt werden, dass sich das tribologische Verhalten beider Werkstoffe gezielt manipulieren lässt und in Folge dessen die Reibung sowie der Verschleiß gesenkt werden können. Insbesondere konnte so der Einfluss von Wasser aus der Atmosphäre auf das Reibverhalten von SSiC unterdrückt werden, was auf die hohe Affinität keramischer Wirkflächen gegenüber elektrisch geladenen chemischen Spezies zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit legen im Kern dar, dass Reib- und Verschleißverhalten keramischer Gleitsysteme das Ergebnis einer Vielzahl komplex wechselwirkender Einflussfaktoren und im Kontakt ablaufender Prozesse sind. Kleinste Veränderungen der Umgebungsbedingungen können trotz Tauchbadschmierung einen drastischen Einfluss auf die tribologisch induzierten Abläufe haben.

Einerseits könnten keramische Gleitsysteme dadurch als wenig robust, da zu sensibel gegenüber äußeren Einflussfaktoren betrachtet werden. Andererseits könnte diese Beeinflussbarkeit auch als Stärke begriffen werden, welche es erlaubt, durch Einsatz minimalster Mengen von Additiven maßgeschneiderte Lösungen für eindeutig definierte Einsatzzwecke zu entwickeln. An diese Arbeit anknüpfende Forschungsvorhaben bieten sich daher beispielsweise in Bezug auf das Erreichen der flüssigen Supraschmierfähigkeit in Kombination mit dieser Manipulierbarkeit des Reibverhaltens in der Mischreibung an. Unter Umständen lassen sich für verschiedenste Schmiermedien grenzflächenaktive Moleküle identifizieren, durch deren Anlagerung auf den Wirkflächen ein gekapseltes, keramisches Tribosystem über weite Bereiche der Stribeck-Kurve in der Supraschmierfähigkeit nahezu verschleißfrei betrieben werden kann. Ein rein empirischer, experimenteller Ansatz erscheint dabei allerdings nicht zielführend. Möglicherweise können die Wechselwirkungen zwischen tribologisch aktivierten Oberflächen und verschiedenen chemischen Spezies durch geeignete computergestützte Simulationsverfahren, wie beispielsweise der Molekulardynamik, abgebildet und vorhergesagt werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Czichos, K.-H. Habig, Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik, 4. Auflage, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2015.
- [2] M. Hirano, K. Shinjo, Atomistic locking and friction, *Physical Review B* 41 (1990) 11837–11851.
- [3] M. Hirano, K. Shinjo, Superlubricity and frictional anisotropy, *Wear* 168 (1993) 121–125.
- [4] M.Z. Baykara, M.R. Vazirisereshk, A. Martini, Emerging superlubricity: A review of the state of the art and perspectives on future research, *Applied Physics Reviews* 5 (2018) 41102.
- [5] J. Li, C. Zhang, M. Deng, J. Luo, Investigation of the difference in liquid superlubricity between water- and oil-based lubricants, *RSC Advances* 5 (2015) 63827–63833.
- [6] K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [7] J.K. Lancaster, A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear, *Tribology International* 23 (1990) 371–389.
- [8] G. Heinicke, H.-P. Hennig, *Tribochemistry*, C. Hanser, München, 1984.
- [9] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials*, Springer New York, New York, NY, 2007.
- [10] I.M. Hutchings, P. Shipway, *Tribology: Friction and wear of engineering materials*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2017.
- [11] R. Riedel (Ed.), *Handbook of ceramic hard materials*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2000.
- [12] T. Sugita, K. Ueda, Y. Kanemura, Material removal mechanism of silicon nitride during rubbing in water, *Wear* 97 (1984) 1–8.
- [13] T.E. Fischer, W.M. Mullins, Chemical aspects of ceramic tribology, *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 5690–5701.

-
- [14] T.E. Fischer, *Tribochemistry*, Annual Review of Materials Science 18 (1988) 303–323.
- [15] B.N.J. Persson, *Sliding Friction: Physical Principles and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [16] K. Oura, V.G. Lifšic, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama, *Surface science: An introduction*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2003.
- [17] L. Pastewka, S. Moser, P. Gumbsch, M. Moseler, Anisotropic mechanical amorphization drives wear in diamond, *Nature materials* 10 (2011) 34–38.
- [18] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*. 2.ed, Wiley, New York, NY, 1976.
- [19] P.M. Lenahan, S.E. Curry, First observation of the ^{29}Si hyperfine spectra of silicon dangling bond centers in silicon nitride, *Applied Physics Letters* 56 (1990) 157–159.
- [20] S.M. Hsu, R.S. Gates, Effect of materials on tribochemical reactions between hydrocarbons and surfaces, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 3128.
- [21] V.A. Muratov, T.E. Fischer, *Tribochemical Polishing*, Annual Review of Materials Science 30 (2000) 27–51.
- [22] T.E. Fischer, H. Tomizawa, Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride, *Wear* 105 (1985) 29–45.
- [23] H. Tomizawa, T.E. Fischer, *Friction and Wear of Silicon Nitride and Silicon Carbide in Water*, A S L E Transactions 30 (1987) 41–46.
- [24] R.S. Gates, S.M. Hsu, *Tribochemistry Between Water and Si_3N_4 and SiC* , Tribology Letters 17 (2004) 399–407.
- [25] J. Xu, K. Kato, T. Hirayama, The transition of wear mode during the running-in process of silicon nitride sliding in water, *Wear* 205 (1997) 55–63.
- [26] J. Xu, K. Kato, Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction, *Wear* 245 (2000) 61–75.
- [27] H.-C. Wong, N. Umehara, K. Kato, The effect of surface roughness on friction of ceramics sliding in water, *Wear* 218 (1998) 237–243.

-
- [28] M. Matsuda, K. Kato, A. Hashimoto, Friction and Wear Properties of Silicon Carbide in Water from Different Sources, *Tribology Letters* 43 (2011) 33–41.
- [29] M. Chen, K. Kato, K. Adachi, The comparisons of sliding speed and normal load effect on friction coefficients of self-mated Si_3N_4 and SiC under water lubrication, *Tribology International* 35 (2002) 129–135.
- [30] M. Chen, K. Kato, K. Adachi, The difference in running-in period and friction coefficient between self-mated Si_3N_4 and SiC under water lubrication, *Tribology Letters* 11 (2001) 23–28.
- [31] M. Chen, K. Kato, K. Adachi, Friction and wear of self-mated SiC and Si_3N_4 sliding in water, *Wear* 250 (2001) 246–255.
- [32] A. Kailer, T. Amann, O. Krummhauer, M. Herrmann, U. Sydow, M. Schneider, Influence of electric potentials on the tribological behaviour of silicon carbide, *Wear* 271 (2011) 1922–1927.
- [33] T. Amann, A. Kailer, M. Herrmann, Influence of Electrochemical Potentials on the Tribological Behavior of Silicon Carbide and Diamond-Coated Silicon Carbide, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 1 (2015) 165.
- [34] M. Kalin, S. Novak, J. Vižintin, Surface charge as a new concept for boundary lubrication of ceramics with water, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 3138–3149.
- [35] S. Jahanmir, T.E. Fischer, Friction and Wear of Silicon Nitride Lubricated by Humid Air, Water, Hexadecane and Hexadecane + 0.5 Percent Stearic Acid, *Tribology Transactions* 31 (1988) 32–43.
- [36] T.E. Fischer, Z. Zhu, H. Kim, D.S. Shin, Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics, *Wear* 245 (2000) 53–60.
- [37] V.A. Muratov, T. Luangvaranunt, T.E. Fischer, The tribochemistry of silicon nitride, *Tribology International* 31 (1998) 601–611.
- [38] L. Jordi, C. Iliev, T.E. Fischer, Lubrication of Silicon Nitride and Silicon Carbide by Water, *Tribology Letters* 17 (2004) 367–376.
- [39] S. Sasaki, The effects of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride, *Wear* 134 (1989) 185–200.

-
- [40] D. Amutha Rani, Y. Yoshizawa, H. Hyuga, K. Hirao, Y. Yamauchi, Tribological behavior of ceramic materials (Si_3N_4 , SiC and Al_2O_3) in aqueous medium, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3279–3284.
- [41] C.K. Kajdas, *Tribochemistry of Selected Ceramic Materials, Solid State Phenomena* 113 (2006) 339–347.
- [42] J. Li, C. Zhang, L. Sun, X. Lu, J. Luo, Tribochemistry and superlubricity induced by hydrogen ions, *Langmuir* 28 (2012) 15816–15823.
- [43] Y. Hibi, Y. Enomoto, Lubrication of Si_3N_4 and Al_2O_3 in water with and without addition of silane coupling agents in the range of 0.05–0.10 mol/l, *Tribology International* 28 (1995) 97–105.
- [44] J. Li, C. Zhang, P. Cheng, X. Chen, W. Wang, J. Luo, AFM Studies on Liquid Superlubricity between Silica Surfaces Achieved with Surfactant Micelles, *Langmuir* 32 (2016) 5593–5599.
- [45] V. Presser, O. Krummhauer, K.G. Nickel, A. Kailer, C. Berthold, C. Raisch, Tribological and hydrothermal behaviour of silicon carbide under water lubrication, *Wear* 266 (2009) 771–781.
- [46] V. Presser, O. Krummhauer, A. Kailer, K.G. Nickel, In situ monitoring and depth-resolved characterization of wet wear of silicon carbide, *Wear* 271 (2011) 2665–2672.
- [47] V. Presser, K.G. Nickel, C. Berthold, Characterization of Wear Mechanisms of Silicon Carbide Materials, *Advances in Science and Technology* 64 (2010) 49–58.
- [48] M. Ding, B. Lin, T. Sui, A. Wang, S. Yan, Q. Yang, The excellent anti-wear and friction reduction properties of silica nanoparticles as ceramic water lubrication additives, *Ceramics International* 44 (2018) 14901–14906.
- [49] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, *Keramik (German Edition)*, Springer, Dordrecht, 2007.
- [50] V. Ender, *Praktikum Physikalische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.

-
- [51] B. Zhang, N. Umehara, Hydrodynamic Lubrication Theory Considering Electric Double Layer for Very Thin Water Film Lubrication of Ceramics, *JSME International Journal Series C* 41 (1998) 285–290.
- [52] B. Basu, M. Kalin, *Tribology of ceramics and composites: A materials science perspective*, Wiley, Hoboken, N.J., 2011.
- [53] D.C. Prieve, S.G. Bie, Electrokinetic repulsion between two charged bodies undergoing sliding motion, *Chemical Engineering Communications* 55 (1987) 149–164.
- [54] J.L. Lauer, S.R. Dwyer, Tribochemical Lubrication of Ceramics by Carbonaceous Vapors, *Tribology Transactions* 34 (1991) 521–528.
- [55] M. Wöppermann, K.-H. Zum Gahr, Surface Textured Steel/Ceramic and Ceramic/Ceramic Pairs Sliding in Isooctane, in: A. Fischer, K. Bobzin (Eds.), *Friction, Wear and Wear Protection*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009, pp. 362–368.
- [56] M. Wöppermann, Einfluss einer Wirkflächentexturierung auf das tribologische Verhalten von Stahl/Keramik-Paarungen unter reversierender mediengeschmierter Gleitbeanspruchung, *Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation*, Karlsruhe, 2011.
- [57] M. Mann, Einfluss von Nöpfchentexturen auf die Reibung von Stahl 100Cr6 und SSiC im einsinnigen oder reversierenden, mediengeschmierten Gleitkontakt gegen Saphir oder SSiC-Keramik, *Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation*, Karlsruhe, 2013.
- [58] I. Etsion, State of the Art in Laser Surface Texturing, *Journal of Tribology* 127 (2005) 248.
- [59] C. Gachot, A. Rosenkranz, S.M. Hsu, H.L. Costa, A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement, *Wear* 372-373 (2017) 21–41.
- [60] D. Gropper, L. Wang, T.J. Harvey, Hydrodynamic lubrication of textured surfaces, *Tribology International* 94 (2016) 509–529.
- [61] L. Bai, S. Bai, Frictional Performance of a Textured Surface with Elliptical Dimples, *Tribology Transactions* 57 (2014) 1122–1128.

-
- [62] D. Braun, C. Greiner, J. Schneider, P. Gumbsch, Efficiency of laser surface texturing in the reduction of friction under mixed lubrication, *Tribology International* 77 (2014) 142–147.
- [63] A. Codrignani, B. Frohnäpfel, F. Magagnato, P.J. Schreiber, J. Schneider, P. Gumbsch, Numerical and experimental investigation of texture shape and position in the macroscopic contact, *Tribology International* 122 (2018) 46–57.
- [64] T. Ibatan, M.S. Uddin, M.A.K. Chowdhury, Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders, *Surface and Coatings Technology* 272 (2015) 102–120.
- [65] K. Li, Z. Yao, Y. Hu, W. Gu, Friction and wear performance of laser peen textured surface under starved lubrication, *Tribology International* 77 (2014) 97–105.
- [66] P. Lu, R.J.K. Wood, M.G. Gee, L. Wang, W. Pfleging, The use of anisotropic texturing for control of directional friction, *Tribology International* 113 (2017) 169–181.
- [67] F.J. Profito, S.-C. Vlădescu, T. Reddyhoff, D. Dini, Transient experimental and modelling studies of laser-textured micro-grooved surfaces with a focus on piston-ring cylinder liner contacts, *Tribology International* 113 (2017) 125–136.
- [68] M. Wakuda, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Y. Yasuda, Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact, *Wear* 254 (2003) 356–363.
- [69] A. Kovalchenko, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske, I. Etsion, The effect of laser surface texturing on transitions in lubrication regimes during unidirectional sliding contact, *Tribology International* 38 (2005) 219–225.
- [70] U. Pettersson, S. Jacobson, Influence of surface texture on boundary lubricated sliding contacts, *Tribology International* 36 (2003) 857–864.
- [71] S.M. Hsu, Y. Jing, D. Hua, H. Zhang, Friction reduction using discrete surface textures, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (2014) 335307.
- [72] H. Yu, X. Wang, F. Zhou, Geometric Shape Effects of Surface Texture on the Generation of Hydrodynamic Pressure Between Conformal Contacting Surfaces, *Tribology Letters* 37 (2010) 123–130.

-
- [73] R. Wahl, Untersuchung des Einflusses von Mikrotexturierungen auf den einseitigen, ölgeschmierten Gleitkontakt von Stahl/Saphir-Paarungen, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation, Karlsruhe, 2011.
- [74] B. Joshi, K. Tripathi, G. Gyawali, S.W. Lee, The effect of laser surface texturing on the tribological performance of different Sialon ceramic phases, *Progress in Natural Science: Materials International* (2016).
- [75] H. Yamakiri, S. Sasaki, T. Kurita, N. Kasashima, Effects of laser surface texturing on friction behavior of silicon nitride under lubrication with water, *Tribology International* 44 (2011) 579–584.
- [76] S. Schreck, K.-H. Zum Gahr, Laser-assisted structuring of ceramic and steel surfaces for improving tribological properties, *Applied Surface Science* 247 (2005) 616–622.
- [77] X. Wang, K. Adachi, K. Otsuka, K. Kato, Optimization of the surface texture for silicon carbide sliding in water, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1282–1286.
- [78] P.J. Schreiber, J. Schneider, Liquid superlubricity obtained for self-mated silicon carbide in nonaqueous low-viscosity fluid, *Tribology International* 134 (2019) 7–14.
- [79] H.O. Baled, P. Koronaios, D. Xing, R. Miles, D. Tapriyal, I.K. Gamwo, M.S. Newkirk et al., High-temperature, high-pressure viscosity of n -octane and iso-octane, *Fuel* 164 (2016) 199–205.
- [80] J. Sugimura, W.R. Jones, H.A. Spikes, EHD Film Thickness in Non-Steady State Contacts, *A S L E Transactions* 120 (1998) 442.
- [81] S. Yan, A. Wang, J. Fei, Z. Wang, X. Zhang, B. Lin, Hydrogen ion induced ultralow wear of PEEK under extreme load, *Applied Physics Letters* 112 (2018) 101601.
- [82] M. Kalin, Aqueous Lubrication of Ceramics, in: N.D. Spencer (Ed.), *Aqueous lubrication: Natural and biomimetic approaches*, IISc Press; World Scientific, Singapore, Hackensack, New Jersey, 2014, pp. 237–268.

-
- [83] L. Sun, C. Zhang, J. Li, Y. Liu, J. Luo, Superlubricity of Si_3N_4 sliding against SiO_2 under linear contact conditions in phosphoric acid solutions, *Science China Technological Sciences* 56 (2013) 1678–1684.
- [84] I. Smallwood, *Handbook of Organic Solvent Properties*, Elsevier Science, 1996.
- [85] D. Corradini, E. Eksteen, R. Eksteen, P. Schoenmakers, N. Miller, *Handbook of HPLC*, M. Dekker, New York, 1998.
- [86] B. Schrader, P. Rademacher, *Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Auflage, De Gruyter, Berlin, 2009.
- [87] I.D. Morrison, Electrical charges in nonaqueous media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 71 (1993) 1–37.
- [88] G. N. Smith, Julian Eastoe, Controlling colloid charge in nonpolar liquids with surfactants, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 424–439.
- [89] K. Nakayama, N. Suzuki, H. Hashimoto, Triboemission of charged particles and photons from solid surfaces during frictional damage, *Journal of Physics D: Applied Physics* 25 (1992) 303–308.
- [90] K. Nakayama, H. Hashimoto, Triboemission of Electrons and Ions During Wear of Solids Under Boundary Lubrication with Saturated Hydrocarbon Liquids, *Tribology Transactions* 38 (1995) 541–548.
- [91] S.M. Hsu, Boundary lubrication: current understanding, *Tribology Letters* 3 (1997) 1–11.
- [92] M.F. Hsu, E.R. Dufresne, D.A. Weitz, Charge stabilization in nonpolar solvents, *Langmuir* 21 (2005) 4881–4887.
- [93] T.E. Fischer, H. Liang, W.M. Mullins, Tribochemical Lubricious Oxides on Silicon Nitride, *MRS Proceedings* 140 (1988) 481.
- [94] V.L. Popov, *Contact Mechanics and Friction*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017.
- [95] R.G. Horn, Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990) 1117–1135.
- [96] H. Liang, D.R. Craven, *Tribology in chemical-mechanical planarization*, Taylor & Francis, Boca Raton, Fla, 2005.

-
- [97] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, Chemical and electronic structure of the SiO₂/Si interface, *Materials Science Reports* 1 (1986) 65–160.
- [98] M.N. Rahaman, Y. Boiteux, L.C. de Jonghe, Surface characterization of silicon nitride and silicon carbide powders, *American Ceramic Society bulletin* 65 (1986) 1171–1176.
- [99] G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg, J. Israelachvili, Interactions of Silica Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 165 (1994) 367–385.
- [100] J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, 3. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [101] T. Fett, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, S.M. Wiederhorn, Effect of damage by hydroxyl generation on strength of silica fibers, *Journal of the American Ceramic Society* 101 (2018) 2724–2726.
- [102] R.K. Iler, The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, Wiley, New York, 1979.
- [103] V. Presser, K.G. Nickel, O. Krummhauer, A. Kailer, A model for wet silicon carbide tribo-corrosion, *Wear* 267 (2009) 168–176.
- [104] J.L. Lauer, S.R. Dwyer, Continuous High Temperature Lubrication of Ceramics by Carbon Generated Catalytically from Hydrocarbon Gases, *Tribology Transactions* 33 (1990) 529–534.
- [105] P.W. Lednor, Synthesis, stability, and catalytic properties of high surface area silicon oxynitride and silicon carbide, *Catalysis Today* 15 (1992) 243–261.
- [106] S.R. Hah, Tribochemical Polishing of Silicon Nitride, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 1708.
- [107] O.O. Ajayi, K.C. Ludema, Mechanism of transfer film formation during repeat pass sliding of ceramic materials, *Wear* 140 (1990) 191–206.
- [108] G. Kokot, M.I. Bepalova, M. Krishnan, Measured electrical charge of SiO₂ in polar and nonpolar media, *Journal of Chemical Physics* 145 (2016) 194701.
- [109] M. Gacek, G. Brooks, J.C. Berg, Characterization of mineral oxide charging in apolar media, *Langmuir* 28 (2012) 3032–3036.

-
- [110] V.V. Tsukruk, V.N. Bliznyuk, Adhesive and Friction Forces between Chemically Modified Silicon and Silicon Nitride Surfaces, *Langmuir* 14 (1998) 446–455.
- [111] D.L. Feke, Stability and Rheology of Dispersions of Silicon Nitride and Silicon Carbide, Case Western Reserve University, NASA Technical Report, Cleveland, Ohio, 1987.
- [112] J.A. Lewis, Colloidal Processing of Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 2341–2359.
- [113] G.A. Parks, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *Chemical Reviews* 65 (1965) 177–198.
- [114] H. Ishigaki, R. Nagata, M. Iwasa, Effect of adsorbed water on friction of hot-pressed silicon nitride and silicon carbide at slow speed sliding, *Wear* 121 (1988) 107–116.
- [115] J. Takadoum, H. Houmid-Bennani, D. Mairey, The wear characteristics of silicon nitride, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 553–556.
- [116] S. Abel, F. Sterpone, S. Bandyopadhyay, M. Marchi, Molecular Modeling and Simulations of AOT–Water Reverse Micelles in Isooctane, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 19458–19466.
- [117] R.D. Falcone, J.J. Silber, N.M. Correa, What are the factors that control non-aqueous/AOT/n-heptane reverse micelle sizes? A dynamic light scattering study, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 11096–11100.
- [118] L.K. Cohu, Lubricating oil for methanol fueled engines, United States Patent (US005256322A), 1993.
- [119] BP Group, Sicherheitsdatenblatt Gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006: Castrol TBE (452741-AT01 DE01).
- [120] T.D.B. Jacobs, R.W. Carpick, Nanoscale wear as a stress-assisted chemical reaction, *Nature nanotechnology* 8 (2013) 108–112.